Die quantitative Bestimmung des Oxymethylfurfurols und die Fiehesche Reaktion

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät der Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Erich Troje

aus Halberstadt

1925

Emil Dreyer's Buchdruckerei

Berlin SW. 61

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsübersicht:

Seite

Einleitung 1

I. Kapitel:

Darstellung des Oxymethylfurfurols 2

a) Theoretischer Teil 2

b) Praktischer Teil

1. Gewinnung des Rohproduktes 6
2. Reinigung des Rohproduktes 6

II. Kapitel:

Ausarbeitung dreier Methoden zur quantitativen Bestimmung des Oxymethylfurfurols 8

a) Ausarbeitung der kolorimetrischen Methode

1. Theoretischer Teil 9
2. Praktischer Teil

α) Vorversuche 9

β) Herstellung genauer Standardlösungen 10

γ) Analyse der Farben der verschiedenen Standardlösungen mit Hilfe des Ostwaldschen Farbmessers 11

δ) Ermittelung der Fundamentalzahlen für die kolorimetrische Methode 13

ε) Starke Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Farbintensitätszunahme von der Temperatur 14

ζ) Aufstellung einer Tabelle zur kolorimetrischen Bestimmung für eine Versuchstemperatur von 20° C 16

b) Ausarbeitung der gravimetrischen Methode und Untersuchung der Zusammensetzung des dabei benutzten Phloroglucids

1. Theoretischer Teil 18
2. Praktischer Teil

α) Vorversuche mit verschiedenen Fällungsmitteln 20

β) Vorversuche mit Phloroglucin 21

γ) Versuche betr. das Verhalten des Phloroglucids bei der Wägung und bei Aufbewahrung im Exsikkator 23

1. Einfluß der Luftfeuchtigkeit 23
2. Beständigkeit beim Aufbewahren im Exsikkator . . . 25

Seite

δ) Versuche zur Ermittelung der optimalen Bedingungen für die gravimetrische Bestimmung 25
1. Einfluß der Salzsäurekonzentration 26
2. Einfluß der Größe des Phloroglucin-Ueberschusses . . . 27
3. Einfluß der Reaktionsdauer 29
4. Einfluß der Temperatur beim Trocknen des Phloroglucids 30
5. Einfluß der Dauer des Trocknens 30
6. Einfluß der Temperatur während der Fällung 30
7. Zusammenfassung der Resultate der Versuchsgruppen 1—6 32
ε) Ermittelung der Fundamentalzahlen für die gravimetrische Bestimmung 32
ζ) Untersuchungen über die Zusammensetzung des Oxymethylfurfurol-Phloroglucids
1. Die Konstitution des Furfurol-Phloroglucids 36
2. Die Konstitution des Oxymethylfurfurol-Phloroglucids . 38

c) Ausarbeitung der titrimetrischen Methode
1. Theoretischer Teil 41
2. Praktischer Teil
α) Vorversuche 43
β) Versuche in Anlehnung an Methoden zur titrimetrischen Bestimmung von Aldosen neben Ketosen
1. Ausführung nach Auerbach 44
2. Ausführung nach Hinton und Macara 47
3. Titration in 0,5 normaler NaOH-Lösung 48
a) Einfluß des Verhältnisses Jod : Oxymethylfurfurol 49
b) Einfluß der Reaktionsdauer 49
4. Zusammenfassung der Resultate der Versuchsgruppen 1—3 50
γ) Ermittelung der Fundamentalzahlen für die jodometrische Bestimmung des Oxymethylfurfurols 50
δ) Titration von Lävulose unter den für das Oxymethylfurfurol aufgestellten Bedingungen 52

III. Kapitel:

Anwendung der ausgearbeiteten Bestimmungsmethoden für eine quantitative Ausgestaltung der Fiehe schen Reaktion 53
a) Die Fiehesche Reaktion in ihrer bisherigen Ausführungsform
1. Theoretischer Teil 53
2. Praktischer Teil
α) Untersuchungen über die Fiehesche Reaktion als Fleckprobe
1. Einfluß der Säurekonzentration 62
2. Einfluß der Temperatur auf die Beständigkeit der Färbung 63
3. Einfluß des Lichtes 64
4. Ausführung der Fleckprobe mit konzentrierter Salpetersäure 65

Seite

β) Untersuchungen über die Fiehesche Reaktion bei Ausführung in Lösung 65
1. Beständigkeit der Färbung 65
2. Einfluß der Säurekonzentration 66
3. Einfluß der Oxymethylfurfurolmenge 67
4. Versuche mit Salpetersäure 68
5. Versuche mit Schwefelsäure 68
6. Versuche mit Sesamöl an Stelle des Resorcins 69
7. Versuche mit α-Naphthol 70

γ) Versuche betr. Zusammenschmelzen von Oxymethylfurfurol und Resorcin 70

δ) Untersuchungen über das Verhalten der Lävulose bei Ausführung der Fiehe schen Reaktion 71

b) Bestimmung des Oxymethylfurfurol-Gehaltes in zuckerhaltigen Nahrungsmitteln, spez. Invertzuckern und Honigen

1. Theoretischer Teil 73
2. Praktischer Teil

α) Vorversuche zur ersten Orientierung über den Oxymethylfurfurol-Gehalt normaler Honige, Kunsthonige und Mischungen beider

I. Prüfung der zu den Versuchen verwandten Honige . . 76
II. Versuche mit einem Gemisch von Kunsthonig und Naturhonig 77

β) Aufsuchen eines geeigneten Weges zur Isolierung des Oxymethylfurfurols aus zuckerhaltigen Nahrungsmitteln . . . 78
1. Löslichkeiten der Saccharose 79
2. Löslichkeiten der d-Fruktose 80
3. Löslichkeiten der Glukose 82
4. Löslichkeiten der Dextrine 83
5. Uebersicht über die verschiedenen Löslichkeiten . . . 83

γ) Versuche über die praktische Anwendbarkeit der Extraktionsmethode

I. Versuche mit einem künstlichen, der Zusammensetzung des Honigs entsprechenden Gemisch 84
II. Bestimmung des Oxymethylfurfurol-Gehaltes in einem künstlichen Invertzucker mittels zweier verschiedener Methoden 85
III. Feststellung des Völligkeitsgrades der Extraktion . . 87

δ) Herstellung künstlicher Invertzucker auf verschiedenen Wegen 89
I. Herstellung von Invertzuckern in Anlehnung an die Verfahren der Praxis 90
II. Herstellung von Invertzuckern auf kaltem Wege . . 91
III. Herstellung von Invertzuckern mittels Invertase . . . 95

Seite

ε) Bestimmung des Oxymethylfurfurol-Gehaltes in künstlichen Invertzuckern, Kunsthonigen und Naturhonigen 96

I. Bestimmung des Oxymethylfurfurol-Gehaltes in künstlichen Invertzuckern

Tab. I: auf kaltem Wege hergestellte Invertzucker . . 97

Tab. II: in Anlehnung an Verfahren der Praxis hergestellte Invertzucker 97

Tab. III: mittels Invertase hergestellte Invertzucker 98

II. Bestimmung des Oxymethylfurfurol-Gehaltes in Kunsthonigen 99

III. Bestimmung des Oxymethylfurfurol-Gehaltes von Naturhonigen des Handels 99

IV. Bestimmung des Oxymethylfurfurol-Gehaltes von nicht unbedingt zuverlässigen Imker-Honigen . . . 100

V. Bestimmung des Oxymethylfurfurol-Gehaltes von unbedingt zuverlässigen Imker-Honigen

Tab. VII: Unerhitzte Honige 101

Tab. VIII: ¾ Std. auf 80° erwärmt 103

Tab. IX: 1 Std. auf 100° erwärmt 103

Anhang:

I. Der Oxymethylfurfurol-Gehalt Scheringscher Lävulose und die Aetherlöslichkeit derselben

1. Der Oxymethylfurfurol-Gehalt Scheringscher Lävulose . . 105
2. Die Aetherlöslichkeit Scheringscher Lävulose 106

II. Versuche zur synthetischen Darstellung des Oxymethylfurfurols

1. Theoretischer Teil 107
2. Praktischer Teil

α) Versuch der Darstellung von Oxymethylfurfurol nach der Oxaldehyd-Synthese von Reimer-Tiemann 107

β) Versuch der Darstellung von Oxymethylfurfurol nach der abgeänderten Gattermannschen Oxaldehyd-Synthese . 108

III. Versuche zur Bildung von Kondensationsprodukten des Oxymethylfurfurols 109

Ergebnis der Arbeit 112

Einleitung.

Veranlassung zu vorliegender Arbeit gab die immer wieder auftauchende Unsicherheit in der Auswertung der Fiehe schen Reaktion zur Unterscheidung von Honig und Kunsthonig, die bekanntlich auf dem Vorhandensein von ω-Oxymethylfurfurol im Kunsthonig beruht. Analog der Bildung von Furfurol bei der Säurebehandlung von Pentosen entsteht dieses bei Einwirkung von Säuren auf Hexosen.

Obwohl der Körper in einer längeren Arbeit von Middendorp hinsichtlich seiner Eigenschaften eingehend untersucht worden ist, fehlen bisher, wie das Studium der Literatur ergab, zuverlässige Methoden zu seiner quantitativen Bestimmung. Es sollte daher die Fiehesche Reaktion nach Möglichkeit zu einer solchen ausgearbeitet werden.

Indes zeigte sich bald, daß das Thema in dieser Form zu eng gefaßt war, da es nahe lag, auch andere Reaktionen des Oxymethylfurfurols zu allgemein anwendbaren Methoden der quantitativen Bestimmung zu verwenden. Eine solche erscheint um so wünschenswerter, wenn man bedenkt, daß bei verschiedenen gewerblichen und natürlichen Prozessen — wie Herstellung von Invertzucker und Kunsthonig, Honigbereitung durch die Biene, Hydrolyse von Zellulose [1]), überhaupt bei jeder Einwirkung von Säuren oder auch nur hohen Temperaturen auf die weit verbreiteten Hexosen resp. Di- und Polysaccharide mehr oder weniger Oxymethylfurfurol entsteht.

Vorliegende Arbeit bildet somit gewissermaßen die Fortsetzung der Arbeit Middendorps über Eigenschaften und Derivate des Oxymethylfurfurols [2]), die aus dem Holländischen übertragen wurde. Gleichzeitig war für die erforderliche Darstellung größerer Mengen Oxymethylfurfurol eine Vereinfachung des Middendorpschen Verfahrens anzustreben. Schließlich wurde mit Hilfe der ausgearbeiteten Bestimmungsmethoden die umstrittene Frage der Erkennung von Honigfälschungen mit Hilfe der Fiehe schen Reaktion näher beleuchtet.

Mithin zerfällt die Arbeit in drei Abschnitte:

A. Darstellung des Oxymethylfurfurols.

B. Ausarbeitung von Methoden zur quantitativen Bestimmung des Oxymethylfurfurols.

C. Verwendung der ausgearbeiteten Methoden zur quantitativen Ausgestaltung der Fiehe schen Reaktion und Prüfung der Brauchbarkeit derselben zur Erkennung von Honigfälschungen.

---

[1]) „Cellulosechemie", Jahrg. 4, S. 25 (1923).

[2]) I. A. Middendorp: „Over het Oxymethylfurfurol." Doktor-Dissertation, Universität Leiden, 1917. Vollständige Uebersetzung in: Ztschr. d. Ver. d. Dtsch. Zucker-Industrie, Bd. 74, Heft 814, Juli 1924.

I. Kapitel.

Darstellung des Oxymethylfurfurols.

Zur Ausarbeitung von Methoden zur quantitativen Bestimmung des Oxymethylfurfurols sowohl wie für die Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Fiehe schen Reaktion waren größere Mengen Oxymethylfurfurol erforderlich, die frisch dargestellt werden mußten. Die Schwierigkeiten, diesen Körper in reiner, fester Form zu erhalten, was erst I. A. Middendorp[3]) vollkommen gelang, dürften der Hauptgrund sein, weshalb eine quantitative Ausgestaltung der Fiehe schen Reaktion, die ja auf der Anwesenheit von Oxymethylfurfurol beruht, bisher nicht versucht worden ist, und auch keine exakten Untersuchungen über die Anwendbarkeit dieser Reaktion ausgeführt worden sind.

a) Theoretischer Teil.

Oxymethylfurfurol wurde zuerst von Kiermayer[4]) durch Erhitzen schwach oxalsaurer Saccharoselösung dargestellt. Er fand nach entsprechenden Versuchen ein Optimum der Ausbeute, wenn er 210 g Saccharose mit 2,1 g Oxalsäure und 700 ccm H_2O 3 Stunden lang im Autoklaven auf 3 at (134 Grad) erhitzte. Die so erhaltene Lösung wurde nach Filtration, Neutralisation und Reinigung mittels basischem Bleiacetat mit Aether oder Essigester extrahiert. Durch Abdampfen auf dem Wasserbade wurde aus diesem Auszuge das Extraktionsmittel möglichst vollkommen abgedampft, worauf ein dunkelbrauner Sirup hinterblieb, den Kiermayer als reines Oxymethylfurfurol ansah.

Bei dieser Darstellungsweise wirkt die Oxalsäure fast ausschließlich auf die Ketose (Fructose) ein.[5])

In gleicher Weise stellten W. Alberda van Ekenstein und J. J. Blanksma[6]) das Oxymethylfurfurol dar, das sie zu ihren Untersuchungen über Farbreaktionen der Hexosen, die bis dahin dem Furfurol

---

[3]) Doktor-Dissertation. Univ. Leiden 1917. — Vollständige Uebersetzung in: Ztschr. d. Ver. d. Dtsch. Zucker-Industrie Bd. 74, Heft 814, Juli 1924.

[4]) Ch.-Ztg. 1895, 1003.

[5]) S. a.: Abderhalden, Biochem. Handlexikon Bd. 2, S. 363. — W. Alberda v. Ekenstein u. J. J. Blanksma: Ch. Weekblad 1909, Nr. 14. — Lucius: Ztschr. Unt. Nahr.- u. Gen. **38**, 177 u. **46**, 94. — E. Sieben: Ztschr. d. Ver. d. Dtsch. Zucker-Industrie **34**, 869 (1884).

[6]) Ch. Weekblad 1909, Nr. 14.

zugeschrieben wurden, tatsächlich aber durch das Oxymethylfurfurol verursacht werden, benutzten. Sie begnügten sich aber für ihre Zwecke damit, eine durch Abdestillation der Hauptmenge des Extraktionsmittels erhaltene, konzentrierte Lösung von Oxymethylfurfurol in Essigester zu verwenden.

Den Gehalt dieser konzentrierten Lösung an Oxymethylfurfurol versuchten sie ungefähr zu bestimmen durch Fällung desselben mit Phloroglucin in gleicher Weise wie bei der Furfurolbestimmung [7]) üblich, sowie durch Ausfällung mit p-Nitrophenylhydrazin nach dem von diesen Forschern für die Bestimmung des Furfurols angegebenen Verfahren. [8]) Sie fanden auf diesem Wege eine Ausbeute von ca. 6 g Oxymethylfurfurol aus 60 g Saccharose, also 10%. Doch gilt diese ungefähre Angabe nur für die Ausbeute in Gestalt der erwähnten, konzentrierten Lösung.

Während Fenton und Gostling [9]) das Oxymethylfurfurol aus Brommethylfurfurol erhielten und E. Erdmann [10]) dasselbe aus Zellulose durch trockene Destillation derselben sowie durch Behandlung mit HBr auf dem Wege über das Brom-Methylfurfurol gewann, benutzte Middendorp (l. c.) zur Darstellung des Oxymethylfurfurols zunächst ebenfalls die Vorschrift Kiermayers.

Den erhaltenen dunkelbraunen Sirup reinigte er jedoch weiter durch Destillation im sogenannten absoluten Vakuum in einem zu diesem Zwecke eigens konstruierten Apparat. Das Vakuum wurde nach Vorevakuierung mittels Wasserstrahlpumpe mit Hilfe flüssiger Luft und ausgeglühter Kokosnußkohle erzeugt. Das bei einem Luftdruck von ca. 1 mm bei 114—116° übergegangene, hellgelbe Oel war weder durch Abkühlung in einer Eis-Kochsalzmischung noch in fester Kohlensäure und Aether zum Erstarren zu bringen, sondern erst durch Eintauchen in flüssige Luft, wobei es zu einer festen, glasigen Masse wurde, die allmählich beim Stehen im Eisschrank kristallinisch wurde. Die so erhaltenen Kristalle waren noch durch ein gelbes Oel verunreinigt und wurden mittels einer Handzentrifuge davon befreit. Sie waren dann farblos und besaßen einen Schmelzpunkt von 31,5°. Zur Darstellung größerer Mengen dieses Oxymethylfurfurols wurde das Verfahren mehrmals wiederholt.

---

[7]) Tollens u. Kröber, Ztschr. f. angew. Ch. 1902, 477. — Councler, Ch.-Ztg. 1896, 585.

[8]) Rec. des trav. chim. des Pays Bas **24**, 34. 1905.

[9]) J. of the Chem. Soc. of London **75**, 430. 1899.

[10]) Ber. **43**, 2391 u. 2404.

Auch von mir wurde für die Darstellung des Rohproduktes das Verfahren von Kiermayer gewählt. Die Reinigung des Rohproduktes wurde in Anlehnung an das Verfahren Middendorps ausgeführt, da schon Kiermayer (l. c.) gefunden hatte, daß sich das Oxymethylfurfurol beim gewöhnlichen Wasserstrahlpumpenvakuum nicht unzersetzt destillieren läßt, und Middendorp (l. c.) dann zeigte, daß das Oxymethylfurfurol sich dabei zum Teil in Anhydrid verwandelt, ja bei Destillation unter Atmosphärendruck teilweise verkohlt und unter anderem auch Furfurol bildet. Jedoch wurde versucht, das reichlich komplizierte Verfahren Middendorps zu vereinfachen, was auch gelang.

Bei Destillation in der für Vakuumdestillation üblichen Weise, wobei das Vakuum ohne Verwendung flüssiger Luft durch rotierende Kapselpumpe geschaffen wurde, konnte bei 2 mm Druck das gleiche Produkt erhalten werden, wie bei der Darstellungsweise Middendorps, ja, das hellgelbe Oel erstarrte meist schon in dem Ansatzrohr des Destillationskolbens, so daß Kolben mit besonders weitem Ansatzrohr benutzt werden mußten, um eine Verstopfung desselben zu verhindern. Stets begann schon während der Destillation das Oel in dem mittels Eis-Kochsalzmischung auf ca. -15° abgekühlten Auffangkolben zu kristallisieren, ohne daß Anregekristalle hinzugefügt werden mußten, während Middendorp das Oel erst durch Abkühlen in flüssiger Luft zum Erstarren zu bringen vermochte. Es ist daher wohl anzunehmen, daß das von ihm erhaltene Oel einen etwas geringeren Reinheitsgrad besaß — vielleicht, weil er die Destillation etwas weiter getrieben hat, als es hier der Fall war, wo sie stets sogleich unterbrochen wurde, wenn die Farbe des übergehenden Oels von hellgelbgrün in ausgesprochen gelbgrün überzugehen begann.

Es trifft wohl nicht ganz zu, wenn Middendorp[11]) sagt: „das Oxymethylfurfurol destillierte bei 114—116° (bei ca. 1 mm Druck) unzersetzt als ein hellgelbes Oel über". Tatsächlich besteht bei jedem Druck ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen der Menge Oxymethylfurfurol und der Menge seiner Zersetzungsprodukte, die im Destillationsprodukt enthalten sind. Der Prozentsatz der Verunreinigungen ist zwar bei 1 mm Druck sehr gering, aber noch nicht gleich 0. Wie an der Fähigkeit des Destillationsproduktes, mehr oder weniger leicht oder gar nicht zu kristallisieren, sowie an der von vornherein mehr oder weniger starken Färbung desselben festgestellt werden konnte, wächst der Pro-

[11]) S. 352 d. Uebers.

zentsatz an Verunreinigungen bei Zunahme des Luftdruckes schnell, so daß eine Destillation bei 4—5 mm Druck schon ein Destillationsprodukt liefert, aus dem das Oxymethylfurfurol auf keine Weise auszukristallisieren ist. Es ist deshalb gar nicht so wesentlich, wirklich bei dem sogenannten absoluten Vakuum zu destillieren, es genügt vielmehr, wenn das Oel so rein ist, daß das Oxymethylfurfurol leicht auszukristallisieren ist, da es ja doch noch weiter gereinigt werden muß. Middendorp hat dieses durch Ausschleudern mittels Handzentrifuge bewerkstelligt. Da bei mir jedoch nach dieser Behandlung die Kristallnädelchen noch einen ganz schwachen, gelblichen Schimmer besaßen, reinigte ich sie, wie später beschrieben, noch weiter, und konnte so einen Schmelzpunkt von 32,3° (korr.) erreichen, während M. für sein durch bloßes Ausschleudern gereinigtes Präparat 31,5° angibt.

Wenn demnach auch die Annahme berechtigt ist, daß das so erhaltene und zu den verschiedenen Versuchen jedesmal in gleicher Weise gereinigte Oxymethylfurfurol eine höhere Reinheit besitzt als das von M. gewonnene, so liegt doch die Vermutung nahe, daß der Schmelzpunkt absolut reinen Oxymethylfurfurols noch etwas höher liegt, da bei aller Vorsicht, wie Arbeiten in kalter, trockener Luft, Vermeidung starker Lichtwirkung sowie schneller Erwärmung der Schmelzpunktskapillare doch bei der großen Zersetzlichkeit des Oxymethylfurfurols eine neuerliche Verunreinigung desselben in dem Zeitraum zwischen Reinigung und Ablesen des Schmelzpunktes kaum zu vermeiden ist. Daß die Zersetzung des Oxymethylfurfurols sehr schnell einsetzt, zeigt u. a. der bei der Titration erhaltene Jodwert[12]), der auch bei Verwendung frisch gereinigten Oxymethylfurfurols den theoretischen Wert nicht ganz erreicht.

Die Zersetzung des Oxymethylfurfurols geht, wie Vergleichsproben, die sich einerseits im Exsikkator, andererseits frei an der Luft befanden, beim Aufbewahren im Eisschrank zeigten, besonders schnell vor sich an feuchter Luft, sowie auch unter dem Einfluß des Lichtes, welch letztere Beobachtung auch schon Middendorp gemacht hatte.

Nach allem ist es nunmehr möglich, ohne besondere Apparatur oder Verwendung flüssiger Luft lediglich mit Hilfe einer Vakuumpumpe, die einen Druck unter 4 mm zu erzeugen vermag, bei Kühlung der Vorlage mit Eis-Kochsalzmischung ein zur Weiterverarbeitung auf reines Oxymethylfurfurol geeignetes Destillationsprodukt zu erhalten. Damit ist das Oxymethylfurfurol als eine verhältnismäßig leicht darzustellende Verbindung anzusprechen.

---

[12]) S. später S. 51.

b) Praktischer Teil.

1. Gewinnung des Rohprodukts.

Die konzentrierte Lösung von Oxymethylfurfurol in Essigester wurde nach der Vorschrift von Kiermayer (l. c.) gewonnen. Es wurden hierzu Portionen von je 210 g Saccharose (Raffinade), 2,1 g Oxalsäure und 700 g destilliertes Wasser im Autoklaven drei Stunden lang auf 3 at (134°) erhitzt. Die saure Zuckerlösung befand sich dabei in 3 Stehkolben, die untereinander und gegen die Wandung des Autoklaven durch Drahtspiralen isoliert waren, um ungleichmäßige Erhitzung an Berührungsstellen zu vermeiden. Die resultierende, dunkelbraune Lösung wurde von den gebildeten schwarzen Huminsubstanzen abfiltriert, bei mäßiger Wärme (35°) mit Calciumkarbonat im Ueberschuß neutralisiert und hierauf zur Ausfällung von Verunreinigungen mit soviel einer Lösung von basischem Bleiacetat versetzt, daß nach 12 stündig. Stehen eine Probe des Filtrates auf Zusatz weiteren Bleiacetats keine Fällung mehr gab.

Das gereinigte Filtrat wurde bei ca. 30° 5 mal mit je ca. $^1/_4$ Volumen Essigester ausgeschüttelt; die erhaltene, rötlich gelbe Essigesterlösung wurde in braunen[13]) Flaschen gesammelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Die nach dem Trockenen völlig klare Lösung wurde dann auf dem siedenden Wasserbade der Destillation unterworfen, bis sie größtenteils vom Essigester befreit war. Diese konzentrierte Lösung wurde in einem kleineren Kolben unter Wasserstrahlpumpenvakuum nochmals im Wasserbade $^1/_2$ Std. auf ca. 50° erwärmt, um den Essigester noch weiter zu entfernen.

Das so erhaltene Rohprodukt war ein rotbrauner Sirup, der noch nach Essigester roch.

2. Reinigung des Rohproduktes.

Da Versuche, das Oxymethylfurfurol durch 12 stündiges Abkühlen auf —10° aus dem Rohprodukt auszukristallisieren, scheiterten, wurde zur Reinigung des Oxymethylfurfurols in Anlehnung an Middendorps Verfahren die Destillation unter sehr hohem Vakuum angewendet. Das Vakuum wurde erzeugt mittels der rotierenden Kapselpumpe von Leybold-Köln.

Im übrigen war die Apparatur die gleiche, wie sie für Vakuumdestillationen üblich und z. B. von Gattermann[14]) beschrieben worden ist. Zur Druckmessung war mittels T-Stück und Glashahn ein Vakuum-

---

[13]) Um Zersetzung des Oxymethylfurfurols durch Licht zu verhindern.

[14]) Praxis d. org. Chemikers, 16. Aufl., S. 24.

meter, ebenfalls von Leybold-Köln (MacLeaud-Vakuummeter) nach Bedarf einzuschalten.

Zunächst wurde das Rohprodukt in Portionen von je 30 g unter 10—1 mm Druck[15]) 3 Std. lang auf 20° erwärmt, bis am Auspuff der Pumpe kein Essigestergeruch mehr wahrzunehmen war. Hierauf wurde die Temperatur mittels Oelbad schnell gesteigert, bis — meist bei 2 mm Druck bei 141—142° — die Hauptmenge des Oxymethylfurfurols als schwach gelbgrün gefärbtes Oel überging. Geringes Schwanken des Druckes hatte starke Aenderung der Siedetemperatur zur Folge (z. B. bei $1^1/_2$ mm 125°. bei 3 mm 158°). Die Destillation wurde unterbrochen, als das Thermometer auf 144° gestiegen war und die Farbe des Oeles dunkler wurde. Schon während der Destillation begann das Oxymethylfurfurol in der Vorlage, die mittels Kältemischung auf — 8° abgekühlt war, sowie häufig auch schon im Ansatzrohr des Destillationskolbens zu kristallisieren, und zwar in kleinen Wärzchen. Nach Verlauf von $^1/_4$ Std. nach Aufhebung des Vakuums war im allgemeinen das gesamte Oxymethylfurfurol in Gestalt kleiner, farbloser, büschelförmig angeordneter Nädelchen auskristallisiert. Besonders schöne Kristallgebilde hafteten an der Wandung der Vorlage und im Destillationsrohr. Die Ausbeute an so gereinigtem Oxymethylfurfurol betrug durchschnittlich 70% des Rohproduktes.

Schwierigkeiten bereitete bei der Destillation die infolge der Zersetzlichkeit des Oxymethylfurfurols große Neigung des Sirups zum Stoßen. Ihr war lediglich zu begegnen durch Anwendung geringer Mengen Rohprodukt bei jedesmaliger Destillation und durch Anwärmung des Oelbades auf die erforderliche Temperatur vor dem Eintauchen des Destillationskolbens. Beide Maßnahmen bewirken Abkürzung der Destillationszeit und Erhitzungsdauer und damit Verminderung der Zersetzung. Auch die Ausbeute wird so gesteigert. Die Darstellung größerer Mengen reinen Oxymethylfurfurols ist durch dieses Verhalten des Rohprodukts zwar erschwert, ist aber so immer noch besser zu erreichen als durch einmalige Destillation größerer Mengen, die selten glückt.

Da an den Kristallen, die nach obiger Darstellungsweise erhalten wurden, noch etwas leicht flüssiges, gelbes Oel haftete, wurden dieselben mittels einer Handzentrifuge von der Hauptmenge der Verunreinigungen befreit und bei kühler Temperatur (ca. + 6°, F. P. des unreinen Oxymethylfurfurols nur + 27°) auf Tontellern abgepreßt. Doch hatten die Kristalle auch dann noch einen ganz leichten, gelblichen Schimmer und

[15]) Abnehmend, entsprechend der Abnahme der Essigester-Dämpfe.

wurden deshalb zwischen zwei Bogen Filtrierpapier mit dem Hornspatel zu einer ganz dünnen Schicht ausgestrichen und leicht beschwert 20 Std. bei $+5^{\circ}$ stehen gelassen. Nach dieser Behandlung waren die Kristalle rein weiß und gaben bei verschiedenen Versuchen einen Schmelzpunkt von 32,3. Die durchschnittliche Ausbeute an so gereinigtem Oxymethylfurfurol betrug ca. 50% des ursprünglichen Rohproduktes.

Dieses reine Produkt zersetzte sich selbst bei Einschmelzen in Glasröhren in Kohlensäureatmosphäre, wie auch schon Middendorp[16]) gefunden hatte. Es wurde daher das durch Destillation grob gereinigte Produkt aufbewahrt, und zwar überschichtet mit Petroleumäther, in dem Oxymethylfurfurol unlöslich ist, und in Glasröhren eingeschmolzen. Es hielt sich so am lichtgeschützten Ort monatelang unverändert und wurde vor Verwendung in der oben beschriebenen Weise endgültig gereinigt.

II. Kapitel.

Ausarbeitung dreier Methoden zur quantitativen Bestimmung des Oxymethylfurfurols.

Bei der weiten Verbreitung der Hexosen sowie der Kohlenhydrate, die beim Abbau solche liefern, ist ein entsprechend häufiges Vorkommen des Oxymethylfurfurols zu erwarten, wenn auch meist nur in geringer Menge, da das gebildete Oxymethylfurfurol leicht weiter zersetzt wird und nur unter bestimmten optimalen Bedingungen in beträchtlicher Menge entsteht. Da in den weitaus meisten Fällen bei einer Weiterverarbeitung des Rohrzuckers entweder Erhitzung oder Inversion einer mehr oder weniger stark konzentrierten Lösung desselben vorgenommen wird, sind die Bedingungen für die Bildung von Oxymethylfurfurol bei der Fabrikation der meisten Zuckerwaren gegeben, und ist somit die Anwesenheit von Oxymethylfurfurol darin unzweifelhaft — wie auch ein geringer Oxymethylfurfurolgehalt der Kochsäfte der Zuckerfabrikation wahrscheinlich ist.

So wiesen Alberda van Ekenstein und Blanksma[17]) die Anwesenheit von Oxymethylfurfurol im Kunsthonig nach und zeigten, daß die Fiehesche Reaktion darauf beruht. Gleichzeitig erwähnen sie, daß auch beim Erhitzen von Naturhonig, wie zu erwarten, Oxymethylfurfurol in geringer Menge entsteht.

---

[16]) Uebers. S. 359.

[17]) Ch. Weekblad 1909, Nr. 14.

Mit Rücksicht auf die sehr kleinen Mengen von Oxymethylfurfurol, die in solchen Fällen auftreten (bei gewöhnlichem Kunsthonig fanden v. E. und B. einen Oxymethylfurfurolgehalt von 0,033%) mußte insbesondere nach Methoden gesucht werden, die auch die quantitative Bestimmung weniger Milligramm Oxymethylfurfurol gestatten.

a) Ausarbeitung der kolorimetrischen Methode.

1. Theoretischer Teil.

Ein sehr empfindlicher, qualitativer Nachweis des Oxymethylfurfurols ist die Probe mit Resorcinsalzsäure, die der Probe auf Furfurol analog ist, und bei der Fiehe schen Reaktion benutzt wird. Nach van Ekenstein und Blanksma (l. c.) sind noch 0,01 mg Oxymethylfurfurol in einem Tropfen wässeriger Lösung damit nachweisbar, während bei den von mir ausgeführten Versuchen sogar 0,005 mg noch deutlich zu erkennen waren.[18])

Da Versuche zeigten, daß die Intensität der Färbung bei sonst gleichen Bedingungen proportional der Menge hinzugefügten Oxymethylfurfurols ist, konnte die Resorcinsalzsäureprobe zur Ausarbeitung einer kolorimetrischen Methode zur quantitativen Bestimmung sehr geringer Mengen Oxymethylfurfurol benutzt werden.

2. Praktischer Teil.

a) Vorversuche.

Im Reagenzglas wurden 5 ccm 10%iger Salzsäure und 3 Tropfen einer 1%igen Lösung Resorcin in Aether mit 2,5 mg Oxymethylfurfurol (in 1%iger wässeriger Lösung) versetzt. Der Verlauf der wachsenden Intensität der Färbung war folgender:

Tabelle I.

Nach Minuten .	7	12	23	48	100
Färbung . . .	beginnende Rötung	hellrosa	rosa mit bläulichem Stich	do., aber dunkler	hellkirschrot

Da dieser Verlauf der Intensitätszunahme für eine Beobachtung günstig ist, wurden weitere Versuche mit ähnlichen Konzentrationsverhältnissen vorgenommen. Es wurde für diese Versuche eine willkürliche Standardlösung (mittels Carbolfuchsinlösung bereitet, siehe später), entsprechend ungefähr der Färbung der Probe in Tabelle I nach Verlauf einer Stunde, hergestellt. Die Versuche wurden in vollkommen gleichmäßigen Kolorimeterröhren (siehe später) ausgeführt.

---

[18]) S. später b. d. Unters. der Fiehe'schen Reaktion, S. 67.

Zu je 10 ccm 10%iger HCl und 5 Tropfen Resorcinätherlösung wurden verschiedene Mengen Oxymethylfurfurol (in 1%iger, wässeriger Lösung) hinzugefügt. (Tab. II.)

Tabelle II.

Nr.	Milligramm O.	nach Minuten 3	5	8	20	40	Färbung der Stand.-Lös. nach Min.
1	5	beginnende Rötung	Färbung deutlicher	schwach rosa	rosa | bis	dunkel rosa	40
2	3	—	beginn. Rötung	bis	bis	bis	70
3	1	—	—	beginn. Rötung	schwach rosa	hell rosa	180

Die Aenderung der Farbintensität geht also anfangs viel schneller vor sich als nach Verlauf einiger Zeit. Der Vergleich mit einer schwach gefärbten Standardlösung ist daher günstiger und das Erreichen ihres Farbtones schärfer zeitlich zu fixieren als bei Verwendung dunkler gefärbter Standardlösungen.

Die Säurekonzentration ist genügend, um die Zunahme der Farbintensität so weit nötig zu beschleunigen, andererseits aber, wie bei den Versuchen die Fiehesche Reaktion betreffend gezeigt wird[19]), nicht stark genug, um etwa dem Oxymethylfurfurol beigemengte kleine Mengen von Hexosen innerhalb einiger Stunden in Oxymethylfurfurol überzuführen.

β) Herstellung genauer Standardlösungen.

Es wurden aus frisch bereiteter Carbolfuchsinlösung (Zielsches Carbolfuchsin: 1 g Fuchsin in 10 ccm Alkohol gelöst und dazu 100 ccm 5%iges Carbolwasser gefügt) und 0,1%iger wässeriger Methylorangelösung folgende 4 Standardlösungen hergestellt:

1. Standardlösung IV.

Fuchsingehalt: 10 g auf 1000 g Lösung.

2 ccm Carbolfuchsinlösung,
200 ccm dest. Wasser,
10 Tropfen Methylorangelösung wurden dazu miteinander vermischt.

2. Standardlösung III.

Fuchsingehalt: 7 g auf 1000 g Lösung.

Zur Herstellung wurden
2 ccm Carbolfuchsinlösung verdünnt mit
400 ccm dest. Wasser und
100 ccm dieser Lösung mit
600 ccm dest. Wasser und
20 Tropfen Methylorangelösung gemischt.

[19]) S. S. 73.

3. Standardlösung II.
Fuchsingehalt: 3 g auf 1000 g Lösung.

Zur Herstellung wurden
2 ccm Carbolfuchsinlösung verdünnt mit
200 ccm dest. Wasser und
20 ccm dieser Lösung abermals mit
640 ccm dest. Wasser,
300 ccm dieser Lösung wurden mit
12 Tropfen Methylorangelösung versetzt.

4. Standardlösung I.
Fuchsingehalt: 0,82 g auf 1000 g Lösung.

Zur Herstellung wurden
2 ccm Carbolfuchsinlösung verdünnt mit
200 ccm dest. Wasser, sowie abermals
20 ccm dieser Lösung mit
200 ccm dest. Wasser,
50 ccm dieser Lösung wurden mit
500 ccm dest. Wasser und
10 Tropfen Methylorangelösung gemischt.

Diese 4 Lösungen waren ziemlich gleichmäßig abgestuft von kirschroter Farbe (IV) bis hellrosa mit bläulichem Strich (I).

Um die Färbungen noch auf andere Weise genau zu fixieren, wurden sie mit Hilfe des Ostwaldschen Farbmessers (Chrometer von Janke und Kunkel, Köln) bestimmt.

γ) Analyse der Farben der verschiedenen Standardlösungen mit Hilfe des Ostwaldschen Farbmessers.[20])

Die Analysierung der Farben wurde zuerst versucht bei 10 cm Schichtdicke der zu untersuchenden Lösung. Es zeigte sich aber, daß die Unterschiede im Weißgehalt dann ganz gering sind. Die Versuche wurden deshalb bei einer Schichtdicke von 2 cm wiederholt.

Zur Ausführung der Analysen wurde die betreffende Lösung in einer rechtwinkligen Glaskuvette bis zu einer Marke bei 2 cm aufgefüllt. Um stets gleichmäßigen, überall zu beschaffenden Untergrund unter dem Glasboden des Gefäßes zu haben, wurde ein trockenes Stück weißen Bogenfiltrierpapiers (von Schleicher & Schüll) passend zugeschnitten untergelegt. Im übrigen wurde genau so verfahren, wie für die Analyse von Farben auf Papier angegeben.

[20]) Ostwald, Farbenfibel. Unesma-Verlag, Leipzig.

Mit dem einen Apparat wurde durch Aufsuchen der Gegenfarbe [21]), die sich mit der zu untersuchenden Farbe zu einem neutralen Grau mischt, der Farbton bestimmt, im anderen Apparat wurde nach Einschalten eines Lichtfilters in dem Farbton der Gegenfarbe der Weißgehalt, und nach Einschaltung eines Paßfilters im Farbton der zu untersuchenden Farbe der Schwarzgehalt der betreffenden Farbe festgestellt.

Wie zu erwarten, war der Farbton der 4 Standardlösungen bei diesem Vergleiche der gleiche, während der Weiß- und Schwarzgehalt entsprechend den verschiedenen Konzentrationen der Lösungen verschieden ist.

Die Analysenergebnisse waren folgende:

Standardlösung IV.

Farbton	27
Weißgehalt	1,2
Schwarzgehalt: a) rot	84
b) blau	99

Kennzahl [22]): 27; 1,2; 84:99.

Standardlösung III.

Farbton	27
Weißgehalt	1,7
Schwarzgehalt: a) rot	81
b) blau	89,1

Kennzahl: 27; 1,7; 81:98,1.

Standardlösung II.

Farbton	27
Weißgehalt	2,3
Schwarzgehalt: a) rot	78
b) blau	96,2

Kennzahl: 27; 2,3; 78:96,2.

Standardlösung I.

Farbton	27
Weißgehalt	9
Schwarzgehalt: a) rot	71
b) blau	88

Kennzahl: 27; 9; 71:88.

Damit sind die Färbungen der Standardlösungen eindeutig fixiert und jederzeit nachkontrollierbar.

---

[21]) S. a. Ostwald, Farbenfibel, S. 16.

[22]) Ueber Farbengleichung und Kennzahl s. Ostwald, Farbenfibel, S. 28.

Es könnte vielleicht noch verwundern, daß die zugesetzte Menge Methylorangelösung bei dunklerer (konzentrierter) Standardlösung relativ größer ist als bei verdünnterer (I). Daß trotzdem der richtige Farbton getroffen ist, bestätigt aber das obige Analysenergebnis. Es hat also die Carbolfuchsinlösung beim Verdünnen ihren Farbton etwas verändert, wie das z. B. auch bei dem Kaliumdichromat der Fall ist.[23])

δ) Ermittelung der Fundamentalzahlen für die Kolorimetrische Methode zur Bestimmung des Oxymethylfurfurols.

Die Versuche wurden ausgeführt mit dem Kolorimeter, das Magister Silber[24]) zur kolorimetrischen Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Wasser (als Ammoniumpikrat) verwandte.[25])

Die von Hahnsche Methode, die Ostwaldschen Farbnormen direkt zur Untersuchung der zu analysierenden Lösung zu benutzen[26]) konnte in Ermangelung des v. Hahnschen Apparates nicht ausprobiert werden. Die Meinungen über die Brauchbarkeit der Methode an sich wie auch eine geeignete Ausführung derselben sind auch noch geteilt[27]) und die schnelle Zunahme der Farbintensität, die die Versuche zeigen, würden der immerhin etwas Zeit kostenden Untersuchung Schwierigkeiten bereiten, während sich bei Verwendung des Silberschen Kolorimeters die Färbung in jeder beliebigen Phase der zunehmenden Färbung augenblicklich fixieren läßt.

Es wurden in 7 Kolorimeterröhren ganz gleicher Beschaffenheit, die mit eingeschliffenem Glasstopfen versehen waren und 20 mm Durchmesser besaßen, verschiedene Mengen Oxymethylfurfurol in wässerigen Lösungen von 5 bzw. 0,5% Gehalt mit Salzsäure auf ein Volumen von 10 ccm aufgefüllt, und zwar in der Weise, daß die Salzsäurekonzentration der gesamten Flüssigkeit 10% betrug. Zuvor waren in jeder Röhre 5 Tropfen 1%iger Resorcinätherlösung eingetropft worden. Die Temperatur während der Beobachtungen betrug 15°.

Es wurden dann nach der Uhr die Zeitlängen festgestellt, die die einzelnen Lösungen bis zur beginnenden Färbung sowie bis zum Erreichen der Farbgleichheit mit den 4 verschiedenen Standardlösungen brauchten. Die Farbgleichheit wurde dabei mittels der Einrichtung des Silberschen Apparates festgestellt, die in zwei vor einer weißen Porzellanplatte befindlichen Steckhülsen besteht. Die Platte war bei der

---

[23]) S. a. Ostwald, Farbenfibel, S. 23.
[24]) Beschrieben: Ztschr. f. Unt. d. Nahr.- u. Gen.-M. **26**, 282, Abb. S. 286.
[25]) Hergestellt von Altmann, Berlin.
[26]) F. V. v. Hahn, Z. f. angew. Ch. **36**, 352.
[27]) Adler, Z. f. angew. Ch. **36**, 352.

Beobachtung dem Licht (Fenster) zugekehrt. Die Resultate der Messungen zeigt Tabelle I.

Tabelle I.

Nr.	Milligramm Oxymethyl-furfurol	beginnende Rötung	Farbgleichheit mit Standardlösung nach Minuten I	II	III	IV
1	20	1,5	4	9	19	45
2	10	2	5,5	14	27	70
3	5	3	9	23	47	120
4	3	4	14	35	74	200
5	2	5	19	48	105	260
6	1	10	41	107	220	560
7	0,5	16	66	165	330	840

Wie man aus den Zahlen ersieht, ist bei gleicher Konzentration (Querreihe) der Verlauf der Färbung ziemlich gleichmäßig, bei abnehmender Konzentration (senkrechter Reihen) die Verzögerung der Färbung ebenfalls.

Der Punkt beginnender Rötung ist naturgemäß — besonders bei geringer Konzentration — nicht ganz so gut fixierbar wie die Erreichung einer der Farbstufen, die durch die Standardlösungen gegeben sind. Von diesen Farbstufen sind wieder die helleren (I und II) besser fixierbar als die dunkleren, da bei diesen die Farbänderung schon wesentlich langsamer vor sich geht und so der Punkt der Farbgleichheit undeutlich wird.

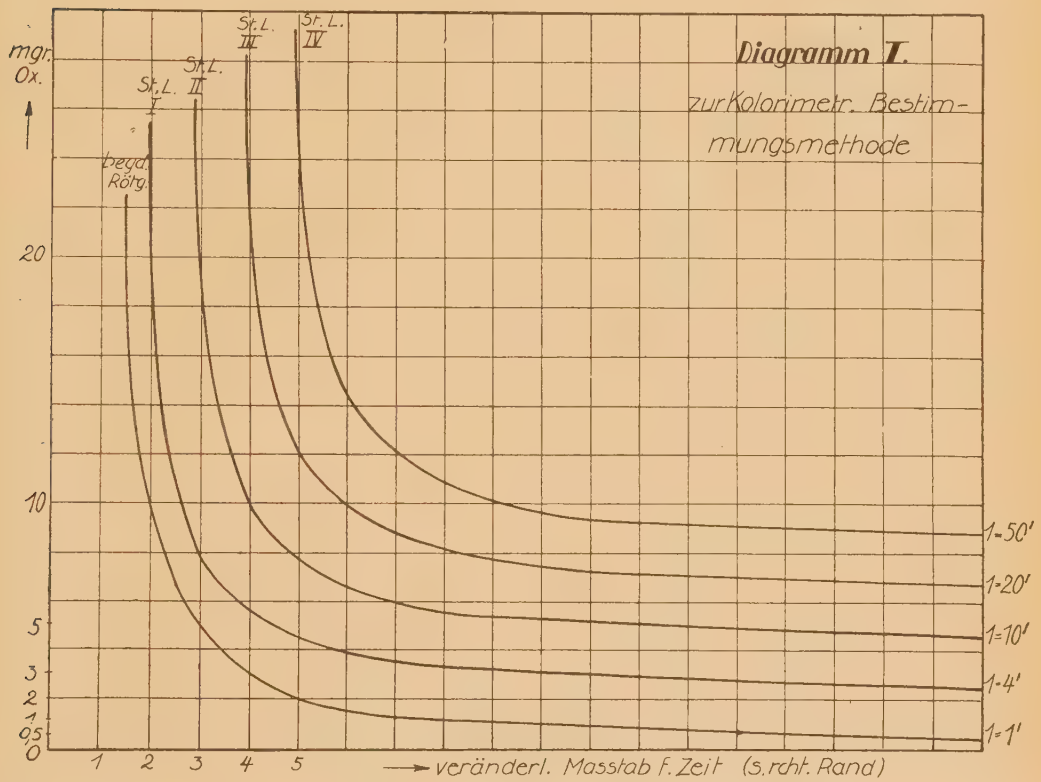
Um den Verlauf der Farbänderungen anschaulicher zu machen und zugleich für die Ermittelung der Konzentration aus Färbung und Zeitlänge an Stelle der rechnerischen Ermittelung der Zwischenwerte, die in der Tabelle nicht enthalten sind, die genauere Diagrammablesung zu setzen, wurden die in Diagramm Nr. I wiedergegebenen Kurven gezeichnet. Um die Gleichheit des Verlaufs der verschiedenen Kurven zu zeigen, wurden verschiedene Maßstäbe angewandt und die Kurven dicht aneinander gerückt. Man sieht so deutlich, daß die Kurven für die Erreichung der 4 Standardfarben mit der gleichen mathematischen Gesetzmäßigkeit verlaufen, und auch die Kurve für das Bemerkbarwerden der ersten Färbung nur sehr wenig davon abweicht.

ε) Starke Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Farbintensitätszunahme von der Temperatur.

Schon bei den ersten Vorversuchen über die praktische Anwendung der kolorimetrischen Methode zur Bestimmung des Oxymethylfurfurols[28]) zeigte sich eine starke Differenz zwischen den Werten, die mittels der

[28]) S. S. 86.

kolorimetrischen Methode, und denen, die mittels der titrimetrischen Methode gefunden wurden. Die Bestimmungen wurden dabei in einem Raume ausgeführt, der eine Temperatur von 22° bis 24° besaß. Die Vermutung, daß diese Temperatur, die also 7° bis 9° höher lag als diejenige (15°), bei der die Kurve aufgestellt worden war, beträchtlich auf das Resultat einwirkt, wurde durch Versuche bestätigt.



1. Zunächst wurden je 5 ccm ca. 0,2%iger wässeriger Oxymethylfurfurollösung bei 23° einmal kolorimetrisch und zum anderen Male titrimetrisch bestimmt.

Die kolorimetrische Methode lieferte dabei folgende Zahlen:

Tabelle I.

beg. Rötung	Standardlösung I	II	III	IV
		nach Minuten		
1	2,5	6,5	15	50

Das entspräche nach der für 15° Raumtemperatur aufgestellten Tabelle ca. 40 mg (durch Extrapolation errechnet).

Die mittels der titrimetrischen Methode erhaltenen Werte zeigt Tabelle II.

Tabelle II.

Versuch	Vol.	Na . OH-Konzentration	Verbrauch an ca. n/10 Thiosulfat-Lösung[29])	Differenz gegen Leerversuch	Mittel	Milligramm Oxymethylfurfurol
Nr. I	100	0,5 n	3,39	1,52	1,50	10,2[30])
Nr. II	100	0,5 n	3,43	1,48		
Leervers.	100	0,5 n	4,91	—		

Die titrimetrische Methode liefert also nur ca. $^1/_4$ des Wertes, den die kolorimetrische Methode ergibt.

2. Um einen besseren Ueberblick über die Größe der Temperaturwirkung zu bekommen, wurden gleiche Mengen Oxymethylfurfurol je einmal bei 22° (Zimmertemperatur) und einmal bei 0° (in schmelzendes Eis gestellt) kolorimetrisch untersucht. Wie bei allen diesen Versuchen wurde das Volumen der zu untersuchenden Lösungen auf 10 ccm und eine Salzsäuärekonzentration von 10% gebracht. Die Ergebnisse für beide Temperaturen zeigt Tabelle III.

Tabelle III.

Nr.	Versuchs-Temperatur	Beginnende Rötung	Farbe von Standardlösung I	II	III
			nach Minuten		
1	22°	1	2,5	7	16
2	0°[31])	6	16	40	100

Die Reaktion geht also bei 22° C ca. 6 Mal so schnell von statten wie bei 0°.

ζ) Aufstellung einer Tabelle zur kolorimetrischen Bestimmung für eine Versuchstemperatur von 20° C.

Da eine Temperatur von 20° C als Normaltemperatur üblich und auch leichter zu schaffen ist als eine Temperatur von 15°, wurde durch Versuche der Faktor festgestellt, mit Hilfe dessen die für eine Temperatur von 15° aufgestellte Tabelle in eine bei 20° gültige umzurechnen ist.

Ein mit Wasserröhrenkühlung versehener Raum wurde dazu auf konst. 20° C gehalten, während für die Versuche bei 15° C die be-

[29]) f = 0,10070.

[30]) Berechnet mit dem Faktor 0,1478 als Verbrauch pro mg Oxymethylfurfurol im ccm. S. S. 51.

[31]) Die hinzugefügte Salzsäure sowohl wie die Oxymethylfurfurol-Lösung waren schon vor dem Zusammengeben auf 0° abgekühlt worden.

treffenden Röhren in Wasser von genau 15° gestellt wurden, nachdem auch schon zuvor die einzelnen Lösungen darin auf 15° abgekühlt worden waren. Das Wasser wurde durch jeweiligen Zusatz von Eiswasser auf konst. Temperatur erhalten.

Die Versuche mit verschiedenen Mengen Oxymethylfurfurol ergaben dann für die beiden verschiedenen Temperaturen die Werte der Tabelle IV.

Tabelle IV.

Nr.	Ungefähre Oxymethyl-furfurolmenge Milligramm	Temp. bei der Messg.	beg. Rötg. nach Min.	Verh. 2:1 4:3 6:5	Farbe Lös.I nach Min.	Verh. 2:1 4:3 6:5	Farbe Lös.II nach Min.	Verh. 2:1 4:3 6:5	Farbe Lös.III nach Min.	Verh. 2:1 4:3 6:5
1	20	15°	1,5	1,50	5,5	1,57	15	1,58	31	1,55
2	20	20°	1		3,5		9,5		20	
3	10	15°	2,5	1,52	8,5	1,54	24	1,54	45	1,55
4	10	20°	1,66		5,5		15,5		29	
5	5	15°	3,75	1,50	12,5	1.56	41	1,56	80	1,56
6	5	20°	2.5		8		26		51	

Das Mittel der Verhältniszahlen ist 1,54, welche Zahl die Beschleunigung der Reaktion bei Steigerung der Reaktionstemperatur von 15° auf 20° angibt. Mit 1,54 ist also der bei + 20° C als Zeitlänge erhaltene Wert zu multiplizieren, um zu dem entsprechenden Wert in der für eine Temperatur von 15° C aufgestellten Tabelle zu gelangen und so die richtige Oxymethylfurfurolmenge zu finden.

Mit Hilfe dieser Verhältniszahl 1,54 ergibt sich durch Rechnung aus der Tabelle für + 15° folgende für eine Temperatur von + 20° C gültige Tabelle V.

Tabelle V.

Nr.	Milligramm Oxymethyl-furfurol	beginnende Rötung	Farbgleichheit nach Standardlösung I	II	III	IV
			nach Minuten			
1	20	0,97	2,6	5,8	12,4	29
2	10	1,3	3,6	9,1	17,6	45
3	5	1,95	5,8	15	30,5	77
4	3	2,6	9,1	22,7	48	130
5	2	3,25	13	31	68	168
6	1	6,5	26,7	69	143	363
7	0,5	12	43	136	214	546

In gleicher Weise wie die Verhältniszahl 1,54 für den Temperaturunterschied 15° bis 20° wurde für den Unterschied 20° bis 23° die Verhältniszahl 1,33 gefunden.

Unter Benutzung der Tabelle V und des Faktors 1.33 wurde für den obigen Versuch 1 in Uebereinstimmung mit dem Ergebnis der titrimetrischen Methode auch mittels der kolorimetrischen Methode der Wert von ca. 10 mg gefunden, so daß die Fehlerquelle damit beseitigt ist.

b) Ausarbeitung der gravimetrischen Methode und Untersuchung der Zusammensetzung des dabei benutzten Phloroglucids.

1. Theoretischer Teil.

Wie bekannt, zeigt das Oxymethylfurfurol in seinem Verhalten weitgehende Analogie mit dem Furfurol. Abgesehen von einem kleinen Unterschied in der Färbung der Resorcinprobe, die beim Furfurol nicht sofort Rotfärbung hervorruft und einen braunen statt roten Niederschlag liefert[32]), gibt es genau die gleichen Farbreaktionen wie das Furfurol (l. c.). Das Phenylhydrazon[33]), p-Nitrophenylhydrazon[34]), p-Bromphenylhydrazon[35]), Oxim[36]), Hydrazon[37]), Semicarbazon[38]), Semioxamazon[39]), Phloroglucid[40]), das Acetylderivat[41]), die Natriumbisulfitverbindung[42]), die Kondensationsprodukte mit Malonsäure und Malonsäureester entsprechen den analogen Verbindungen des Furfurols. Die Canizarosche Reaktion gibt analog der Bildung von Furanalkohol und Brenzschleimsäure aus Furfurol beim Oxymethylfurfurol 2-5-Dioxymethylfuran und 5-Oxymethylbrenzschleimsäure[44]).

Die Oxydation mit Ag_2O gibt entsprechend der Brenzschleimsäurebildung beim Furfurol hier Oxymethylbrenzschleimsäure.[45])

---

[32]) W. A. v. Ekenstein u. Blanksma, Ch. Weekbl. 1909, Nr. 14.

[33]) Kiermayer, Ch.-Ztg. 1895, 1003. — Müther u. Tollens, Ztschr. d. Ver. d. Dtsch. Zuck.-Ind. 1904, 58. — Erdmann, Ber. **43**, 239. — v. Ekenstein u. Blanksma, l. c

[34]) v. Ekenstein u. Blanksma, l. c.

[35]) Blanksma, Rec. des trav. chim. **29**, 403.

[36]) Kiermayer, l. c.

[37]) Middendorp, Uebersetzung S. 371.

[38]) Blanksma, l. c.

[39]) Erdmann, l. c.

[40]) v. Ekenstein u. Blanksma, l. c. — Testoni, Staz. sperim. agrar. ital. **50**, 97. — Cunningham u. Dorée, Biochem. Journ. **8**, 838.

[41]) Beilstein, Erg.-Bd. III, 520. — Blanksma, Ch. Weekblad **6**, 1047.

[42]) Middendorp, Uebers. S. 397.

[43]) Middendorp, Uebers. S. 398.

[44]) Middendorp, Uebers. S. 392.

[45]) Blanksma, Ch. Weekblad **6**, 1047. — Angelico u. Coppola, Gaz. chim. ital. **42**, II 583.

In Anbetracht dieses weitgehenden, analogen Verhaltens beider Körper liegt es nahe, für die quantitative Bestimmung des Oxymethylfurfurols den gleichen Weg zu wählen wie für die des Furfurols.

So haben auch van Ekenstein und Blanksma (l. c.) für eine oberflächliche Bestimmung des Oxamethylfurfurolgehaltes des zu ihren Versuchen verwandten konzentrierten Essigesterauszuges die Fällung und Wägung des Phloroglucids sowohl wie das p-Nitrophenylhydrazons angewandt. Middendorp [46]) wandte zur Bestimmung der mit Wasserdampf überdestillierenden Menge Oxymethylfurfurol ebenfalls die Fällung mit p-Nitrophenylhydrazon an.

Die quantitative gewichtsanalytische Bestimmung des Furfurols ist auf verschiedenen Wegen versucht worden.

Die ältesten Methoden benutzen die Schwerlöslichkeit des Phenylhydrazons, des Phloroglucids und der Na-Bisulfitverbindung. [47]) Die Phloroglucinmethode ist später vielfach verbessert worden, so insbesondere von Tollens und seinen Schülern. [48]) Sie ist jetzt noch die gebräuchlichste Methode zur Bestimmung des Furfurols.

An weiteren Methoden wurden vorgeschlagen: die Fällung mit Semioxamazid [49]), mit Barbitursäure [50]) und mit Thiobarbitursäure [51]).

Von allen diesen Methoden sind die genauesten diejenigen, welche mit Phloroglucin oder Thiobarbitursäure ausgeführt werden. Da aber letztere Verbindung im allgemeinen schwer erreichbar ist und meist wohl eigens für diesen speziellen Zweck hergestellt werden müßte, hat man für die Bestimmung des Furfurols die traditionelle Phloroglucinmethode beibehalten.

Es wurde daher nach entsprechenden, günstig ausgefallenen Vorversuchen auch für die gravimetrische Bestimmung des Oxymethylfurfurols eine Methode ausgearbeitet, die als Fällungsmittel das Phloroglucin benutzt und bei der, wie zu erwarten, die optimalen Bedingungen für eine möglichst vollständige Ausfällung ähnlich denen sind, die für die Bestimmung des Furfurols als die günstigsten festgestellt worden sind.

---

[46]) Uebers. S. 364.

[47]) Beilstein, Bd. III, 721.

[48]) Journ. f. Ldw. **48**, 357; **53**, 13; **59**, 59, u. Z. f. angew. Ch. 1896, 40; 1902, 477.

[49]) Beilstein, Erg.-Bd. III, 517.

[50]) Jaeger und Unger, Ber. **35**, 4440 u. **36**, 1222. — O. Fallada, E. Stein u. J. Ravnikar, Oest.-ung. Ztschr. f. Zuck.-Ind. **43**, 425. — A. W. Dox u. G. P. Plaisance, J. Am. Ch. Soc. **38**, 2156.

[51]) A. W. Dox u. G. P. Plaisance, l. c.

2. *Praktischer Teil.*

α) Vorversuche mit verschiedenen Fällungsmitteln.

Zunächst wurden Versuche mit verschiedenen anorganischen Salzen ausgeführt. Es wurden 5%ige wässerige Oxymethylfurfurollösungen mit dem gleichen Volumen der Salzlösungen, die gleiche Konzentration besaßen, versetzt. Dabei gab $HgCl_2$, Na_2HPO_4, $Pb(CH_3COO)_2$, $SrCl_2$ und $CaCl_2$ keinerlei Niederschlag, $BaCl_2$ bei zwei Versuchen jedesmal nur Spuren eines weißen Niederschlages. NaOH gab sofort Gelbfärbung ohne irgendwelche Abscheidung eines Niederschlages oder Trübung.

Die Ergebnisse einiger Versuche mit Phenolen sind in Tabelle I wiedergegeben. Abgesehen von der fällenden Wirkung zeigen die Versuche gleichzeitig, daß das Oxymethylfurfurol sich mit Phenolen in gleicher Weise zu harzartigen Produkten kondensiert wie das Furfurol.[52])

Tabelle I.

Verbindung	Konzentration	Nach Zugabe von Oxymethylfurfurollösung beobachtet:						
		in wässriger Lösung	nach Zusatz von 5fach Vol. conc. HCl	dto., vorsichtig erhitzt und 2 Min. im Sieden erhalten	bei Zusatz von 27% g. NaOH	dto. erhitzt	bei Zusatz von 10% g. NH_4Cl	dto. erhitzt
Phenol	kalt ges.	keine Veränderung	gelbrosa, nach 10 Min. trübe u. hellrot	unter Dunkelbraunfärbung vollständ. Trübung	Gelbfärbung Trübung	hellgelb, klar	farblos, klar	unverändert
Resorcin	„	„	sofort dunkelrot und Abscheidung v. dickem rotem Niederschlag	Abscheid. v. dunkelroter, harzart. Masse	„	„	„	„
Hydrochinon	„	„	gelbrot	dunkelolivgrün, vollständ. Trübung	gelb, Trübung	hellbraungelb, klar	„	„
Phloroglucin	10%ig. in 15% g. HCl gelöst	sofort hellrot und flockiger Niederschlag		—	—	—	—	—

[52]) E. Votocek u. R. Potmesil, Ber. 1916, I, 1185.

Die Versuche zeigen, daß anorganische Salze zur Fällung nicht verwendbar sind. Von den Phenolen gibt Phloroglucin nach der kürzesten Zeit einen Niederschlag, der gleichzeitig die vollkommenste Ausfällung darstellt, wie sich aus der minimalen Färbung der nach Absitzen des flockigen, rotbraunen Niederschlages überstehenden Flüssigkeit ergibt.

Es wurden deshalb weitere Versuche über die genaueren Verhältnisse bei der Fällung des Oxymethylfurfurols mittels Phloroglucin angestellt.

β) Vorversuche mit Phloroglucin.

Zunächst wurden einige Versuchsreihen ausgeführt, die eine erste Orientierung über die Eigenschaften des Oxymethylfurfurolphloroglucids bezweckten. Es wurde dabei analog der Methode zur Bestimmung des Furfurols, über die außer Tollens und seinen Schülern (s. o.) noch Councler[53]), B. Welbel und S. Zeisel[54]), sowie E. Votocek[55]) gearbeitet haben, verfahren.

Das Oxymethylfurfurol wurde hier wie in den nächsten Versuchen in einer frisch bereiteten, 0,5%igen Lösung in 12%iger Salzsäure angewandt, das Phloroglucin ebenfalls in 0,5%iger Lösung in 12%iger Salzsäure. Das verwendete Phloroglucin war reinstes von Kahlbaum.

Da sowohl Stift[56]) wie Kröber (s. o.) für das Phloroglucin puriss. Merck bis 35% und mehr Gehalt an Diresorcin angeben, wurde das Phloroglucin Kahlbaum auf etwaigen Gehalt an Diresorcin untersucht. Es wurde dazu die Methode von Zeisel benutzt, die Stift (l. c.) angibt. Es wird danach etwas Phloroglucin im Reagenzglas mit einigen Tropfen Essigsäureanhydrid versetzt und zum Sieden erhitzt. Wird die erkaltete Lösung dann mit reiner konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, so zeigt ein violetter Ring, resp. beim Schütteln Violettfärbung der ganzen Flüssigkeit die Anwesenheit von Resorcin an, wobei die Intensität der Färbung proportional dem Diresorcingehalt ist. Diese Probe fiel bei doppelter Ausführung vollkommen negativ aus, indem sich das Gemisch lediglich gelb ohne auch nur die Spur einer violetten Tönung färbte.

Das Phloroglucin wurde stets in der Wärme in der Salzsäure gelöst. Auf das innerhalb jeder Versuchsreihe gleiche Volumen des Reaktionsgemisches wurde mit 12%iger Salzsäure aufgefüllt, doch wurde die

---

[53]) Ch.-Ztg. 1896, 585.

[54]) Wiener M. H. f. Ch. XVI, 283 (1895).

[55]) Ztschr. f. Zuck.-Ind. in Böhmen **23**, 229. — E. Votocek u. K. Potmesil, l. c.; u. a.

[56]) Oest.-ung. Z. f. Zuck.-Ind. **27**, 26 (1898).

jeweils notwendige Menge der Oxymethylfurfurollösung zugefügt, bevor mit der salzsauren Phloroglucinlösung gefällt wurde.

Die Flüssigkeitsmengen wurden mittels geeigneter Pipetten abgemessen.

Bei der Fällung war folgendes zu beobachten:

Unmittelbar nach Zusatz der Phloroglucinlösung zu der mit der notwendigen Salzsäuremenge versetzten Oxymethylfurfurollösung färbt sich das Gemisch gelb, durchläuft dann schnell die Farbstufen Ockergelb—Orange—Hellkirschrot—Dunkelkirschrot und trübt sich bereits nach Verlauf einer Minute. Der feine blutrote Niederschlag setzt sich schwer ab, die überstehende Flüssigkeit wird selbst bei 48 stündigem Stehen häufig nicht vollkommen klar, sondern erscheint durch feine suspendierte Phloroglucidteilchen leicht getrübt. In den meisten Fällen wurde der Niederschlag vor dem Absaugen 18 Stunden absitzen gelassen. Wegen der Feinkörnigkeit des Niederschlages muß bei der Filtration mit Vorsicht verfahren werden.

Zur Filtration wurden Goochtiegel von 20 mm Siebplattendurchmesser verwandt. Der zur Beschickung der Tiegel benutzte Asbest, von der Asbestfabrik als bereits gereinigt geliefert, wurde zur Sicherheit nochmals eine Stunde mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht, doch gab eine Probe des Filtrates bei der Prüfung auf Eisengehalt nicht die geringste Berlinerblaufärbung mehr.

Bei der Filtration wurde nicht zu scharf abgesaugt und sorgfältig darauf geachtet, daß der Niederschlag dabei — sowie auch später beim Auswaschen — nie ganz trocken wurde, da er dann leicht beim weiteren Auswaschen durch die Asbestschicht hindurchgesaugt wird und durch Entstehen von Rissen in der Phloroglucidschicht die Wirkung des Waschwassers sich stark verringert. Auch Schütteln des Tiegels während der Filtration bewirkt häufig schon Trübung des Filtrates. Filtration und Auswaschen nahmen durchschnittlich 10—12 Minuten in Anspruch.

Ausgewaschen wurde stets mit der gleichen Menge destillierten Wassers, und zwar mit 150 ccm. Die letzten Waschwässer wurden verschiedentlich geprüft, sie liefen stets chlorfrei ab.

Die Farbe des Filtrates ist anfangs hellrötlichgelb und gelblichrot, die letzten Waschwässer sind farblos. Das im Goochtiegel gesammelte Phloroglucid ist feucht schokoladenbraun, nach dem Trocknen hingegen hell rostbraun gefärbt.

Die Goochtiegel wurden sowohl zur Leerwägung wie später nach Aufnahme des Phloroglucids im elektrischen Trockenschrank in liegender Stellung (um der Luft leichteren Durchgang zu ermöglichen) 4 Stunden

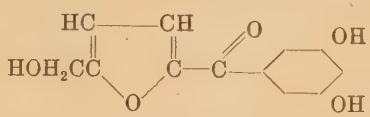
lang bei 98—100° getrocknet, was zur Erreichung konstanten Gewichtes genügt.

Eine Versuchsreihe mit Anwendung zunehmender Oxymethylfurfurolmengen gab folgendes Bild (Tabelle II):

Tabelle II.

Nr.	Angewandte Menge Oxymethylfurfurol Milligramm	Angewandte Menge Phloroglucin Milligramm	Erhaltene Menge Phloroglucid Milligramm	Verhältnis Phloroglucid: Oxymethylfurfurol	Differenz zw. theoretischer und erhaltener Menge Phloroglucid Milligramm[57])
1	10	20	16,6	1,66	— 1,9
2	20	40	36,6	1,83	— 0,5
3	40	80	73,9	1,85	— 1,3
4	60	120	113,1	1,88	+ 1,7

Für die Errechnung der theoretischen Menge Phloroglucid in Tabelle II wurde angenommen, daß sich ein Mol. Oxymethylfurfurol mit einem Mol. Phloroglucin unter Austritt eines Mol. Wassers und Bildung der Verbindung



kondensiert. Bei dieser Annahme ergibt sich das Verhältnis Phloroglucid : Oxymethylfurfurol mit 1,857. Versuch Nr. 2—4 obiger Reihe kommen diesem Werte ziemlich nahe und sprächen also für die Möglichkeit dieser Art von Kondensation. Später wird diese Möglichkeit noch näher zu untersuchen sein.[58])

γ) Versuche betr. das Verhalten des Phloroglucids bei der Wägung und bei Aufbewahrung im Exsikkator.

1. Einfluß der Luftfeuchtigkeit.

Schon bei den Vorversuchen war beobachtet worden, daß das Gewicht der Phloroglucid enthaltenden Goochtiegel auf der Wage schnell zunahm und schwer konstant zu bekommen war. Es war daher anzunehmen, daß das Phloroglucid des Oxymethylfurfurols ebenso hygroskopisch ist wie das des Furfurols.[59])

Zur näheren Untersuchung der Verhältnisse wurden folgende Versuchsreihen ausgeführt:

Tabelle III.

Nach Min. Stehens auf der Wage	5	15	120	20 Std.	Das Gewicht blieb dann
Gewicht des Phloroglucid enthaltenden Tiegels in g	12,3687	12,3697	12,3705	12,3706	konstant

[57]) S. Text.

[58]) E. Kröber, J. f. Ldw. 1900, 366.

[59]) S. Untersuchung über Zusammensetzung des Phloroglucids, S. 36.

Tabelle IV.

Phloroglucid Milligramm	Dauer des Stehens auf der Wage	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
33	1 Min.	11,8873	13,4637	—
33	2 „	11,8874	13,4639	—
33	3 „	11,8877	13,4642	13,1293
33	5 „	11,8880	13,4644	13,1295
33	7 „	—	—	13,1297
33	10 „	—	—	13,1299
33	20 „	—	—	13,1303
33	30 „	—	—	13,1304
33	60 „	—	—	13,1307
33	2 Tage	—	—	13,1310

Tabelle V.

Dauer des Stehens auf der Wage	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
7 Min.	13,8348	—	—
30 „	—	13,9497	—
40 „	—	—	12,6618
16 Std.	13,8258	13,9501	12,6619
24 „			
48 „	13,8258	13,9501	12,6619
4 Tage			

Das Oxymethylfurfurolphloroglucid ist also deutlich hygroskopisch, und zwar annähernd in gleichem Maße wie das Phloroglucid des Furfurols.[59a])

Nach Herausnehmen aus dem Exsikkator, in den die Tiegel zum Erkalten gestellt worden waren, geht die Wasseraufnahme während des Stehens auf der Wage anfangs sehr schnell vor sich, verlangsamt sich aber schon nach wenigen Minuten bedeutend und wird nach Verlauf von 20 Minuten sehr gering, um nach ca. 3 Std. völlig aufzuhören. Das Phloroglucid ist dann als lufttrocken anzusprechen. Für den Verlauf der Wasseraufnahme läßt sich eine Kurve zeichnen (z. B. nach Versuchsreihe 2), die sehr regelmäßig verläuft und anfangs ansteigend allmählich flacher wird, um schließlich parallel zur Abszisse zu verlaufen.

Um Gewißheit darüber zu erhalten, daß nicht etwa eine Hygroskopie des Asbestes, wie sie z. B. von M. Austin[60]) behauptet worden ist, die Gewichtszunahme bewirkt, wurde ein besonderer Versuch zur Feststellung der Hygroskopie des verwendeten Asbestes angestellt.

Drei leere Tiegel wurden wie sonst getrocknet und nach Erkalten im Exsikkator unter möglichst kurzem Verweilen auf der Wage gewogen. Darauf wurden sie für die weiteren Wägungen auf der Wagschale belassen. Die Resultate zeigt Tabelle VI.

[59a]) Vgl. E. Kröber, l. c.

[60]) Am. J. Science **14**, 156.

Tabelle VI.

Tiegel	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
Gewicht	g	g	g
Nach Herausnahme aus dem Exsikkator .	11,8558	13,4320	13,0997
Nach 16stünd. Stehen auf der Wage . .	11,8558	13,4320	13,0997

Es wurde also bestätigt, was auch F. Henz[61]) gelegentlich genauer Wägungen des Antimonsulfids fand, daß nämlich die Asbestfilter im Goochtiegel durchaus nicht hygroskopisch sind.

2. Beständigkeit bei Aufbewahrung im Exsikkator.

E. Votocek und R. Potmesil[62]) geben gelegentlich ihrer Arbeiten über die quantitative Bestimmung des Phloroglucins mittels Furfurol an, daß die Zusammensetzung des Furfurolphloroglucids bei längerer Aufbewahrung im Exsikkator nicht konstant sei.

Um festzustellen, ob dieses auch bei dem Phloroglucid des Oxymethylfurfurols der Fall ist, wurden Proben desselben im Goochtiegel längere Zeit im Schwefelsäureexsikkator stehen gelassen.

Drei Tiegel, die Mengen von 16—110 mg Phloroglucid enthielten, gaben bei vierwöchentlichem Stehen im Schwefelsäureexsikkator folgende Wägungsresultate (Tabelle VII):

Tabelle VII.

Dauer des Stehens im H_2SO_4-Exsikkator	1.	2.	3.
24 Std.	12,5704	12,2411	14,1743
48 „	12,5703	12,2411	14,1743
4 Wochen	12,5703	12,2411	14,1742

Eine Aenderung des Gewichtes, die auf Inkonstanz der Zusammensetzung bei längerem Stehen im Exsikkator schließen ließe, ist also nicht festzustellen.

δ) Versuche zur Ermittelung der optimalen Bedingungen für die gravimetrische Bestimmung.

Um eine möglichst quantitative und gut ausführbare Fällung des Oxymethylfurfurols mittels Phloroglucin in salzsaurer Lösung zu erreichen, wurde durch verschiedentlichste Modifikation der Bedingungen, unter denen die Fällung auszuführen ist, zunächst das Optimum derselben gesucht. Es wurden dazu eine Reihe von Versuchen ausgeführt.

[61]) Ztschr. f. anorg. Ch. **37**, 16.
[62]) Ber. 1916, I, 1185.

1. Einfluß der Salzsäurekonzentration.

Bei der Bestimmung des Furfurols ist es üblich, in einer Lösung von einem Gehalt von 12% HCl (spez. Gew. 1,06) zu arbeiten. E. Votocek und R. Potmesil[63]) fanden, daß beim Arbeiten mit HCl-Konzentrationen bis zu 9% HCl herab keine wesentliche Verringerung der Ausbeute eintritt.

Nachdem anfänglich in Anlehnung an das Verfahren zur Bestimmung des Furfurols mit Lösungen von 12% HCl-Gehalt gearbeitet worden war, mußte nun untersucht werden, ob und inwieweit Aenderungen der Salzsäurekonzentration auf das Resultat einwirken.

Eine Reihe Doppelbestimmungen gab das Bild der Tabelle VIII, eine andere, mit stärkeren Salzsäurekonzentrationen ausgeführte, das der Tabelle IX.

Tabelle VIII.

No.	Oxymethylfurfurol	Phloroglucin	Volumen	Reaktionsdauer	HCl-Konzentration	Färbung bei Zugabe des Phloroglucins	Trübung nach Min.	Phloroglucid	Verhältnis Phloroglucid: Oxymethylfurfurol
	Milligramm		ccm	Std.	%			Milligr.	
1a . . .	20	50	70	16	6	ganz allmähl.	9	31,3	1,57
1b . . .	20	50	70	16	6	„	9	31,3	1,57
2a . . .	20	50	70	16½	12	schneller	1	33,2	1,66
2b . . .	20	50	70	16½	12	„	1	33,1	1,66
3a . . .	20	50	70	16½	18	sofort	½	35,9	1,80
3b . . .	20	50	70	16½	18	„	½	36,0	1,80

Tabelle IX.

Nr.	Oxymethylfurfurol	Phloroglucin	Volumen	Reaktionsdauer	HCl-Konzentration	Färbung bei Zugabe des Phlorogl.	Trübung	Filtrat	Phloroglucid	Verhältnis Phloroglucid: Oxymethylfurf.
	mg	mg	ccm	Std.	%				mg	
1	20	50	70	18	16	sofort	sofort	gelb, klar,	37,7	1,89
2	20	50	70	18	19	„	½ Min.	leicht getrübt,	35,4	1,77
3	20	50	70	18	20	„	nur Sek.	stärker getrübt,	33,1	1,66
4	20	50	70	18	23	„	„	trübe, Niederschlag nicht abnutschbar	33,1	1,66

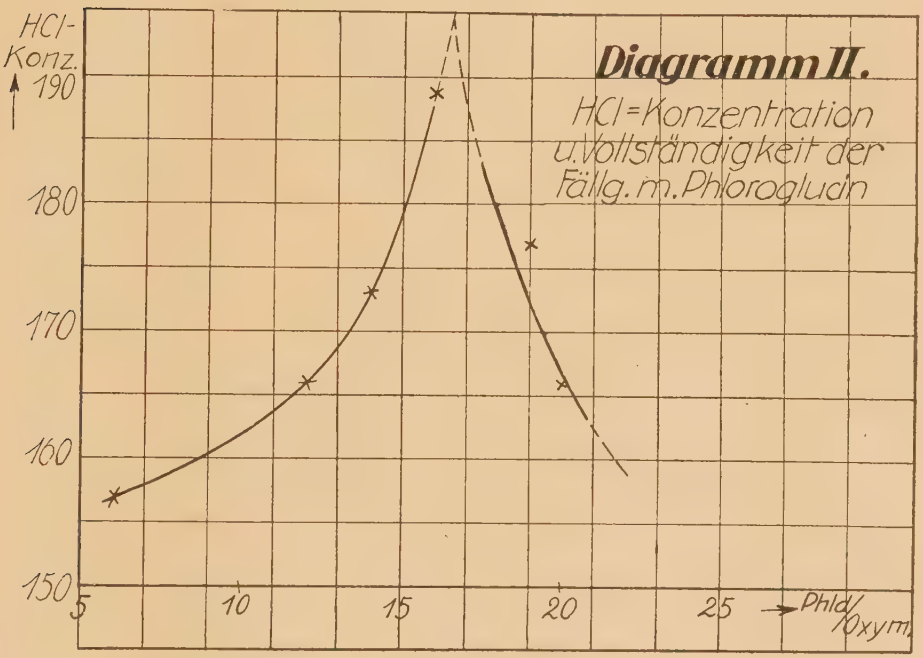
Da hiernach das Optimum der Säurekonzentration für die Fällung zwischen 12 und 18% liegt, wurden noch zwei Versuche ausgeführt (Tabelle X).

Tabelle X.

Nr.	Oxymethylfurfurol mg	Phloroglucin mg	Volumen ccm	Reakt.-dauer Std.	HCl-Konz. %	Phloroglucid mg	Verhältnis Phloroglucid: Oxymethylfurf.
1	20	50	70	18	14	34,6	1,73
2	20	50	70	18	16	37,7	1,89

[63]) Ber. 1916, I. 1185.

Die für die Fällung günstigste Säurekonzentration liegt also nahe bei 16% HCl, wie auch die scharfe Spitze der ziemlich regelmäßig verlaufenden Kurve in Diagramm Nr. II zeigt, die erhalten wurde durch Auf-



tragen der Säurekonzentrationen auf der Koordinate und der dazugehörigen Werte des Verhältnisses Phloroglucid zu Oxymethylfurfurol auf der Abszisse.

2. Einfluß der Größe des Phloroglucinüberschusses.

Kröber[64]) gibt an, daß die Menge erhaltenen Phloroglucids abhängig sei u. a. von dem Verhältnis Phloroglucin : Furfurol, und daß das Phloroglucin in starkem Ueberschuß auf das Phloroglucid lösend einwirke. Er beschränkt deshalb die anzuwendende Menge Phloroglucin auf das 1—3 fache der Furfurolmenge, wodurch eine Vorprüfung zur ungefähren Orientierung über die Mengenverhältnisse notwendig wird.

Zur Untersuchung der entsprechenden Verhältnisse beim Oxymethylfurfurol wurden in mehreren Reihen folgende Versuche angestellt (Tabelle XI—XIII):

[64]) l. c.

Tabelle XI.

Nr.	Oxymethylfurfurol	Phloroglucin	Volumen	HCl-Konzentration	Verhältnis Phlorogl.: Oxymethylf.	Phloroglucid	Verhältnis Phlorogl.-Oxymethylf.	Filtrat bei Prüfung auf Oxymethylfurfurol[65])	Filtrat bei Prüfung auf Phloroglucin[66])
	mg	mg	ccm	%		mg			
1	25	25	70	12	1	35,3	1,41	nach 1 Std. rosa	frei v. Phlorogl.
2	25	25	70	12	1	35,8	1,43	„	„
3	25	100	70	12	4	47,9	1,92	frei v. Oxymethyl-	trüben. 6 Min.
4	25	100	70	12	4	48,0	1,92	furfurol	„
5	25	170	70	12	6,8	55,5	2,22	„	trüben. 3 Min.
6	25	250	70	12	10	53,9	2,16	„	trüben. 2 Min.

Tabelle XII.

Nr.	Oxymethylfurfurol	Phloroglucin	Volumen	HCl-Konzentration	Verhältnis Phlorogl.: Oxymethylf.	Phloroglucid	Verhältnis Phlorogld.: Oxymethylf.	Filtrat
	mg	mg	ccm	%		mg		
1	20	200	100	12	10	40,0	2,00	ganz schwach gelb
2	20	200	100	12	10	40,3	2,01	„ „ „
3	20	300	100	12	15	42,1	2,10	noch schwächer gefärbt
4	20	400	100	12	20	41,9	2,09	„ „ „

Tabelle XIII.

Nr.	Oxymethylfurfurol	Phloroglucin	Volumen	HCl-Konzentration	Verhältnis Phlorogl.: Oxymethylf.	Phloroglucid	Verhältnis Phlorogld.: Oxymethylf.	Filtrat
	mg	mg	ccm	%		mg		
1	20	200	100	12	10	41,2	2,06	fahlgelb
2	20	300	100	12	15	43,6	2,18	abnehmend
3	20	400	100	12	20	44,2	2,21	bis
4	20	600	100	12	30	43,8	2,19	schwachgelb

Die Versuche Nr. 1 und 2 der Tabelle XI zeigen, daß die dem Oxymethylfurfurol äquivalente Menge Phloroglucin nicht zur vollständigen Fällung desselben ausreicht. Die Reihen der Tabelle XI zeigen ein regelmäßiges Ansteigen der relativen Phloroglucidmenge, lassen aber noch kein Maximum oder Konstanz des Verhältnisses Phloroglucid : Oxymethylfurfurol im Bereich der angewandten Phloroglucinüberschußgrößen erkennen. Tabelle XII, die wegen der Schwerlöslichkeit des

[65]) Mit Resorcin-Salzsäure.

[66]) Mit Oxymethylfurfurol-Lösung.

Phloroglucins in 12%iger Salzsäure[67]) mit etwas größerem Flüssigkeitsvolumen ausgeführt wurde, zeigt ein weiteres Ansteigen der Ausbeute und deutet auf Konstanz derselben bei mehr als 15facher Phloroglucinmenge hin.

Reihe 3 bestätigt dann, daß tatsächlich eine Steigerung der Phloroglucin- auf das mehr als 15fache der Oxymethylfurfurolmenge keinen weiteren Einfluß auf die Ausbeute hat.

Wegen des anfänglich schnellen Anwachsens der Phloroglucidausbeute mit steigendem Phloroglucinüberschuß wäre es nicht ratsam, wie beim Furfurol mit der 1—3- oder etwa der 3—5fachen Menge Phloroglucin zu fällen.

Besser ist es nach obigem, den Ueberschuß an Phloroglucin so reichlich zu wählen, daß er mindestens das 15fache der größten zu erwartenden Oxymethylfurfurolmenge ausmacht. Da ein weiteres, selbst beträchtliches Anwachsen des Verhältnisses Phloroglucin : Oxymethylfurfurol keine weitere Steigerung der Ausbeute an Phloroglucid bewirkt, kann der Ueberschuß an Phloroglucin so reichlich bemessen werden, daß auf alle Fälle die untere Grenze (15fache Menge) gewahrt bleibt und die Notwendigkeit einer besonderen, orientierenden Vorprüfung entfällt.

3. Einfluß der Reaktionsdauer.

Für das Furfurolphloroglucid geben Welbel und Zeisel[68]) an, daß bei 10stündiger Reaktionsdauer die Bildung des Phloroglucids noch nicht vollständig erfolgt sei. Es ist daher bei der Furfurolmethode üblich, das Reaktionsgemisch 16 Stunden stehen zu lassen.

Um die Zeit zu ermitteln, die zur vollständigen Ausfällung des Oxymethylfurfurols nötig ist, wurden folgende Versuche angestellt (Tabelle XIV).

Tabelle XIV.

Nr.	Oxymethylfurfurol mg	Phloroglucin mg	Volumen ccm	HCl-Konz. %	Reakt.-dauer Std.	Phloroglucid mg	Ueberstehende Flüssigkeit
1	20	50	70	12	40	35,7	klar
2	20	50	70	12	24	35,7	„
3	20	50	70	12	16	34,0	noch nicht ganz klar
4	20	50	70	12	16	33,7	„ „ „ „

Bei einer Reaktionsdauer von 16 Stunden ist also die Ausfällung des Oxymethylfurfurols noch nicht vollständig, während andererseits eine

[67]) Nach Versuchen kristallisiert aus Lösungen von Phloroglucin in 12%iger heißer Salzsäure beim Erkalten wieder Phloroglucin aus, wenn der Phloroglucingehalt der Lösung 0,8 % übersteigt.

[68]) Wiener Mon.-H. f. Ch. 1895, 283 (Bd. 16).

Verlängerung der Reaktionsdauer über 24 Stunden hinaus keine weitere Vermehrung der Phloroglucidmenge zur Folge hat. Es ist daher ratsam, das Reaktionsgemisch 24 Stunden stehen zu lassen, was ja auch keinerlei Arbeitsvermehrung bedeutet.

4. Einfluß der Temperatur beim Trocknen des Phloroglucids.

Wie bei der Furfurolbestimmung war das Phloroglucid auch hier bisher stets bei 98—100° getrocknet worden. Um zu sehen, ob das Oxymethylfurfurolphloroglucid sehr empfindlich gegen eine Erhöhung der Trockentemperatur ist, wurde von zwei in jeder Hinsicht gleichartig vorbehandelten, Phloroglucid enthaltenden Goochtiegeln, der eine bei 100°, der andere bei 125° getrocknet. Ersterer ergab 33,8 mg Phloroglucid, letzterer 33,7. Es tritt also bei einer Trockentemperatur von 125° noch keine nennenswerte Aenderung des Resultates ein, und ist ein geringes Steigen der Trockentemperatur über 100° hinaus daher ohne Bedeutung.

5. Einfluß der Dauer des Trocknens.

Bei der Bestimmung des Furfurols ist es üblich, die Goochtiegel 4 Stunden zu trocknen, und diese Zeit war auch in den bisherigen Versuchen eingehalten worden. Um auch hier die Anwendbarkeit dieser Norm, resp. die Empfindlichkeit des Resultats gegenüber einer Aenderung derselben für das Oxymethylfurfurolphloroglucid festzustellen, wurde die Trockenzeit bei 4 Versuchen variiert (Tabelle XV).

Tabelle XV.

Nr.	Oxymethyl-furfurol mg	Phloro-glucin mg	Trocken-temperatur °	Trocken-zeit Std.	Phloro-glucid mg
1	20	50	100	1	34,2
2	20	50	100	2	34,3
3	20	50	100	3	34,1
4	20	50	100	6	34,3

Nach diesen Resultaten würde also bei einer Trockentemperatur von 100° und geringen Phloroglucidmengen bereits 2stündiges Trocknen ausreichend sein. 3stündiges Trocknen wird auch bei größeren Phloroglucidmengen genügen.

6. Einfluß der Temperatur während der Fällung.

K. H. Böddener[69]) hat die Phloroglucinmethode zur Bestimmung des Furfurols nach Tollens (resp. Kröber etc.) dahin abgeändert,

[69]) J. f. Ldw. 58, 232 (1910).

daß er nach Zugabe des Phloroglucins zu der Furfurollösung das salzsaure Reaktionsgemisch auf 80—85° erwärmte und dann $1^1/_2$—2 Stunden an der Luft erkalten ließ. Dadurch soll ein besseres Zusammenballen des Phloroglucids und damit bessere Filtrierbarkeit desselben sowie erhebliche Abkürzung der zur vollständigen Ausfällung notwendigen Reaktionsdauer erzielt werden. So wurde nach mehr als 3stündigem Stehen keine weitere Zunahme der entstehenden Phloroglucidmenge mehr festgestellt. Indessen ist die auf diesem Wege erhältliche Phloroglucidausbeute geringer als die nach der Methode von Kröber[70]) bei Fällung in der Kälte zu erzielende.

Aus letzterem Grunde hält es auch Tollens[71]) für das Ratsamste, „die bewährte Methode Kröbers beizubehalten". Um zu untersuchen, ob und inwieweit eine Fällung in der Wärme bei der Oxymethylfurfurolbestimmung angebracht ist, wurden eine Reihe von Oxymethylfurfurolproben, wie oben beschrieben, nach Zugabe der etwa 65%igen heißen salzsauren Phloroglucinlösung auf 80—85° erwärmt und dann verschieden lange Zeit stehen gelassen.[72]) Der Niederschlag war kompakter und filtrierte sich leichter als der durch Fällung in der Kälte erhaltene, das Filtrat war intensiver braungelb gefärbt als bei kalter Fällung.

Der in Allihnschen Filterröhren[73]) abgesaugte Niederschlag wurde 4 Stunden bei 100—105° getrocknet. Die Wägungsresultate zeigt Tabelle XVI.

Tabelle XVI.

Nr.	Oxymethylfurfurol	Phloroglucin	Volumen	Salzsäure-Konzentration	höchste Temp. b. Erhitzen	Reakt.-dauer nach Erhitzen	Phloroglucid
	mg	mg	ccm	%	°	Std.	mg
1	38,432	600	150	16	83	48	59,3
2	38,432	600	150	16	83	48	60,1
3	38,432	600	150	16	84	42	59,2
4	38,432	600	150	16	95	42	59,5
5	38,432	600	150	16	83	3½	52,2
6	38,432	600	150	16	83	3¼	51,0
7	38,432	600	150	16	84	2½	48,8
8	38,432	600	150	16	84	2¼	48,0

Im Gegensatz zur Fällung des Furfurolphloroglucids ist also hier die Reaktion nach Verlauf von 2—3 Stunden noch nicht vollständig. Wie dort sind aber auch hier die erhaltenen Phloroglucidmengen — selbst bei

---

[70]) l. c.

[71]) J. f. Ldw. 58, 238.

[72]) Ohne weiteres Erwärmen!

[73]) Ueber deren Verwendung s. gelegentlich der Ermittelung der Fundamentalzahlen S. 34.

vollständiger Ausfällung nach 48 Stunden — geringer, und zwar erheblich, als bei Fällung in der Kälte (ca. 59,5 mg gegen ca. 82,5 mg bei Fällung in der Kälte unter sonst gleichen Bedingungen.[74])

Die Methode bietet daher keine Vorteile außer etwas leichterer Filtrierung, hat dafür aber den Nachteil, eine weit hinter der theoretischen Menge zurückbleibende Menge Phloroglucid zu liefern. Es ist daher zweckmäßig, die Fällung in der Kälte beizubehalten.

7. Zusammenfassung der Resultate der Versuchsgruppen 1—6.

Aus den vorhergehenden Versuchsgruppen ergibt sich als günstigstes Verfahren für die Fällung des Oxymethylfurfurols folgendes:

Die das Oxymethylfurfurol enthaltende Lösung wird mit soviel Phloroglucin (in salzsaurer Lösung) versetzt, wie dem 15 fachen der größten zu erwartenden Oxymethylfurfurolmenge entspricht, d. h. wegen der Gleichheit der Molekulargewichte von Oxymethylfurfurol und Phloroglucin dem 15 fachen Gewicht der maximalen Oxymethylfurfurolmengen. Doch wird am besten schon vor Zugabe des Phloroglucins die Oxymethylfurfurollösung mit soviel starker Salzsäure versetzt, daß die Konzentration des Gesamtvolumens 16% beträgt. Am zweckmäßigsten löst man das Phloroglucin in 16%iger warmer Salzsäure.

Das Reaktionsgemisch wird bei ca. 20° mit einem Uhrglas bedeckt, 24 Stunden stehen gelassen und dann im Goochtiegel resp. Allihn schen Rohr[75]) abfiltriert. Es wird stets mit 150 ccm destilliertem Wasser ausgewaschen. Das abgesaugte Phloroglucid wird im Trockenschrank bei 100° 3 Stunden getrocknet, dann in ein weder mit Chlorcalcium noch mit Schwefelsäure beschicktes Exsikkatorgefäß[76] gestellt und nach 3 stündigem oder längerem Abkühlen im Raume der Wägung schnell gewogen.

Ein nochmaliges Trocknen und Wägen ist nicht angängig, da hierbei, wie a. a. O.[77]) gezeigt wird, Vermehrung des Gewichtes eintritt.

ε) Ermittelung der Fundamentalzahlen für die gravimetrische Bestimmung des Oxymethylfurfurols.

Das zur Ermittelung der Fundamentalzahlen verwandte Oxymethylfurfurol wurde in der bei der Darstellung angegebenen Weise sorgfältig gereinigt. Mittels Differenzwägung aus einem Meßgläschen unmittelbar in destilliertes Wasser hinein wurden 2,8171 g schnell abgewogen und mit

[74]) Nachträglich wurde festgestellt, daß hier ein Fehler unterlaufen ist. Beide Methoden liefern annähernd gleiche Werte, so daß die heiße Fällung der kalten mindestens gleichwertig sein dürfte. D. Verf.

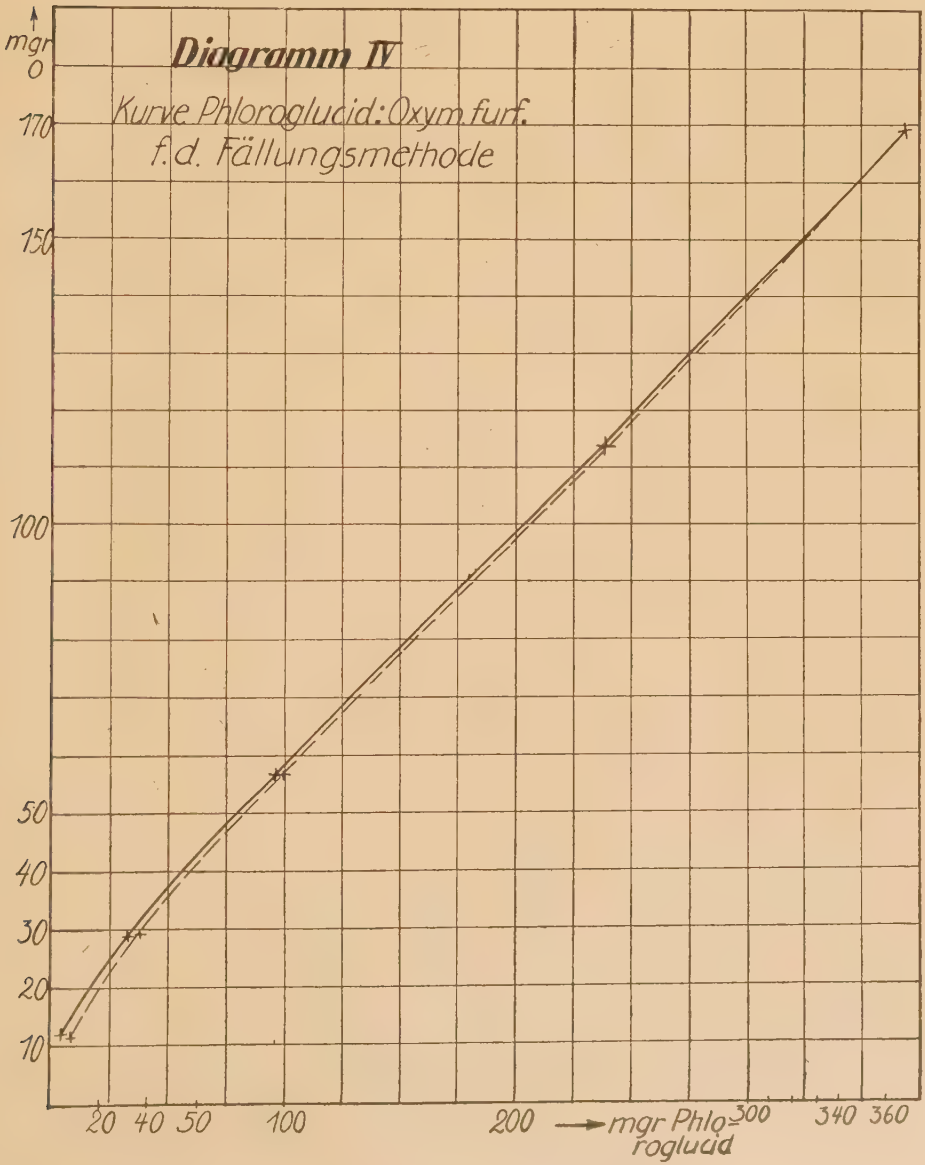
[75]) S. S. 34.

[76]) Am besten Vakuum-Exsikkator mit geöffnetem Hahn!

[77]) S. S. 39.

dest. Wasser auf 500 ccm aufgefüllt. Ein Kubikzentimeter dieser Lösung enthielt also 5,634 mg Oxymethylfurfurol.

Verschiedene Mengen dieser Lösung wurden nun mit heiß bereiteten Lösungen von Phloroglucin (je 2,5 g in 400 ccm 16 % iger Salzsäure) gefällt entsprechend den in der Zusammenfassung (s. o.) festgestellten Bedingungen, und zwar wurde die Phloroglucinmenge so gewählt, daß sie für alle Fällungen gleich war und noch das 15 fache der für die größte



Oxymethylfurfurolmenge nötige Menge Phloroglucin enthielt, das sind ca. 2,5 g Der Salzsäuregehalt sämtlicher Reaktionsgemische wurde durch entsprechende Zusätze 25%iger Salzsäure auf 16% und das Gesamtvolumen auf 500 ccm gebracht.

Die Fällungen wurden ausgeführt bei + 20° C, das Reaktionsgemisch blieb bis zum Filtrieren 24 Stunden bei dieser Temperatur zugedeckt stehen. Filtriert wurde in fest gestopften Allihnschen Röhren.

Daß Allihnsche Röhren, die ja bei den Invertzuckerbestimmungen zu den genauesten Messungen verwendet werden und bequemeres Arbeiten gestatten als Goochtiegel, ebenso zuverlässig verwendbar sind wie diese, zeigten einige zur Kontrolle angestellte Versuche. So ergaben 3 Proben von genau gleichen Mengen Oxymethylfurfurol (mit der Pipette abgemessen) bei Filtration in drei verschiedenen Allihnschen Röhren beim Wägen die Phloroglucidmengen 32,1, 32,0 und 32,0 mg. Die Filtrate waren vollkommen klar. Die Gleichmäßigkeit der Resultate bei Verwendung Allihnscher Röhren ist also gut. Die Röhren wurden zum Gebrauch in der üblichen Weise mit einer ca. 1 cm hohen Asbestschicht (vom Rand des Platinkonusses gerechnet) beschickt. Der verwandte Asbest wurde nach der Vorschrift von Treadwell[78]) gereinigt.

Das Trocknen, Erkaltenlassen und Wägen der Röhren wurde bei der Ermittelung der Fundamentalzahlen nach den in der Zusammenfassung niedergelegten Bedingungen ausgeführt. Bei den Wägungen wurden die Röhren je genau 4 Minuten auf der Wage gelassen und das im Augenblick der Fortnahme von der Wage ermittelte Gewicht notiert. Die Versuche gibt Tabelle XVII.

Tabelle XVII.

Nr.	Oxymethylfurfurol mg	Phloroglucin mg	Volumen ccm	HCl-Konzentration %	Verhältnis Phloroglucin : Oxymethylfurf.	Phloroglucid mg	dito Mittelwert	Verhältnis Phloroglucid : Oxymethylfurf.
1	11,3	2500	500	16	221	5,1	4,65	0,41
2	11,3	2500	500	16	221	4,2		
3	28,2	2500	500	16	87	34,6	34,45	1,22
4	28,2	2500	500	16	87	34,3		
5	56,3	2500	500	16	44	96,6	96,65	1,72
6	56,3	2500	500	16	44	96,7		
7	113	2500	500	16	22	238,6	238,75	2,11
8	113	2500	500	16	22	238,9		
9	169	2500	500	16	15	368,1	368,5	2,18
10	169	2500	500	16	15	368,9		

Ein noch anschaulicheres Bild als die Tabelle gibt die danach gezeichnete Kurve in Diagramm IV, die auch zeigt, daß die in der letzten

[78]) Analyt. Chemie, Bd. 2.

Spalte wiedergegebene Wertzahl für die Ausbeute an Phloroglucid mit zunehmender Oxymethylfurfurolmenge annähernd konstant wächst. (Diagramm IV s. S. 33).

Diese Zunahme der Ausbeute kann aber nicht allein erklärt werden durch das In-Lösung-Bleiben einer konstanten Menge Phloroglucid (entsprechend der Löslichkeit in dem Flüssigkeitsvolumen). Denn bei Ausrechnung dieser in Lösung bleibenden Menge aus je zwei benachbarten Werten nach dem Beispiel (für die zwei niedrigsten Werte) [79]):

$$\begin{aligned} 5x - y &= 34{,}45 \\ 2x - y &= 4{,}65 \\ \hline 3x &= 29{,}8 \end{aligned} \quad \text{also } x = 9{,}93$$

ergeben sich keine konstanten Zahlen, sondern die Werte 9,93; 27,8; 45,4 und 20,75.

Es muß daher noch ein anderer Faktor als die Flüssigkeits m e n g e auf die Löslichkeit des Phloroglucids einwirken. Um zu untersuchen, ob das Verhältnis Phloroglucin : Oxymethylfurfurol, das ja nach der senkrechten Spalte Nr. 5 in Tabelle XVII bei konstanter Phloroglucinmenge beständig wechselt, einen Einfluß ausübt — etwa durch Bildung einer in ihrer Menge vom Phloroglucinüberschuß abhängigen löslichen Doppelverbindung — oder ob etwa die wechselnde Menge des entstandenen Phloroglucids in dieser Weise wirkt, wurde noch eine Reihe von Versuchen ausgeführt. Dabei wurde das Verhältnis Phloroglucin zu Oxymethylfurfurol zu konstant 15 : 1 gewählt, während die sonstigen Bedingungen die gleichen waren. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigt Tabelle XVIII.

Tabelle XVIII.

Nr.	Oxymethylfurfurol mg	Phloroglucin mg	Volumen ccm	HCl-Konz. %	Verh. Phloroglucin : Oxym.	Phloroglucid mg	dito Mittelwert	Verh. Phloroglucid : Oxym.
1	11,3	170	500	16	15	7,3	7,4	0,65
2	11,3	170	500	16	15	7,5		
3	28,2	420	500	16	15	37,5	37,8	1,34
4	28,2	420	500	16	15	38,1		
5	56,3	845	500	16	15	100,1	99,75	1,77
6	56,3	845	500	16	15	99,3		
7	113	1690	500	16	15	242,2	241,6	2,14
8	113	1690	500	16	15	241,0		
9	169	2540	500	16	15	368,9	368,1	2,18
10	169	2540	500	16	15	367,3		

[79]) S. a. Kröber, J. f. Ldw. 48, 376 (1900).

Wie Tabelle XVIII, sowie die gestrichelte Kurve in Diagramm IV zeigt, ist bei Konstanz des Verhältnisses Phloroglucin : Oxymethylfurfurol zwar die Menge des Gelöstbleibens etwas geringer — und dieses um so mehr, je größer der Unterschied der absoluten Mengen Phloroglucin gegenüber der vorigen Versuchsreihe ist. Doch ist auch hier die in gleicher Weise wie oben berechnete Menge des Gelöstbleibenden nicht konstant, wie die Werte 12,4; 29,15; 35,9 und 8,2 (s. o.) zeigen. Da das Verhältnis Phloroglucin zu Oxymethylfurfurol in diesen Versuchen konstant war, kommt als einziger veränderlicher Faktor, von dessen Größe die Löslichkeit des Phloroglucids abhängen kann, nur die Größe der Phloroglucidmenge selbst in Frage. Der Unterschied zwischen den Ausbeuten bei wechselndem und konstantem Phloroglucinüberschuß ist indessen so gering (vgl. die letzten Spalten der Tabellen und die Kurven des Diagramms IV), während die im letzteren Falle notwendige Vorprobe eine Komplizierung des Verfahrens darstellt, daß es zweckmäßiger ist, stets die gleiche, bei der ersten Versuchsreihe angegebene Phloroglucinmenge von 2,5 g anzuwenden, und die Menge der das Oxymethylfurfurol enthaltenden Lösung so zu wählen, daß sie nicht mehr als ca. 170 mg enthält, nach Möglichkeit aber auch nicht bedeutend weniger. Es ist dann eine Niederschlagsmenge von 0,3—0,35 g zu erwarten, wie sie auch bei anderen gewichtsanalytischen Bestimmungen im allgemeinen nicht überschritten wird, und die in dem einer Geraden nahekommenden letzten Abschnitt der Kurve in Diagramm IV liegt, so daß eine genaue Ablesung des dazugehörigen Oxymethylfurfurolwertes möglich ist.

ζ) Untersuchungen über die Zusammensetzung des Oxymethylfurfurolphloroglucids.

1. Die Konstitution des Furfurolphloroglucids.

Die Zusammensetzung des Kondensationsproduktes, das unter dem Einfluß mittelstarker Salzsäure aus Furfurol und Phloroglucin gebildet wird, ist in der Literatur sehr wechselnd angegeben worden.

Hotter[80]) meint, daß die Kondensierung nach dem von Baeyer ermittelten allgemeinen Gesetz für die Reaktion von Phenolen mit Aldehyden verlaufe, also nach den Gleichungen:

$$\text{I.} \quad C_5H_4O_2 + C_6H_6O_3 = C_{11}H_{10}O_5$$

$$\text{II.} \quad 2\ C_{11}H_{10}O_5 = C_{22}H_{18}O_9 + H_2O$$

Er fand aber in seinen Analysen weniger Wasserstoff, als der Formel $C_{22}H_{18}O_9$ entsprechen würde.

[80]) Ch.-Ztg. 1893, 1743.

Councler[81]) nimmt für die erste Phase der Reaktion ebenfalls Gültigkeit des Baeyer schen Gesetzes an, meint aber auf Grund seiner abweichenden Analysenergebnisse, daß nachträglich eine Veränderung zu einem komplizierteren Kondensationsprodukt eintrete. Die Werte seiner Analysen kommen denen nahe, die sich für ein Kondensationsprodukt ergeben, welches nach der Gleichung

2 Furfurol + 1 Phloroglucin = 1 Phloroglucid + 1 Wasser

entstehen würde. C. gibt an, daß das Produkt Wasserstoff zu verlieren scheine.

Welbel und Zeisel[82]) verwerfen die Baeyer sche Gleichung. Nach ihnen treten bei Vermeidung eines Ueberschusses einer der beiden Komponenten 3 Mol. Furfurol mit 2 Mol. Phloroglucin zusammen; bei Ueberschuß an Phloroglucin tritt bis zu einer gewissen, nicht scharf sichtbaren Grenze weniger Furfurol in Reaktion, bei Ueberschuß an Furfurol hingegen weniger Phloroglucin. Danach wäre also die Zusammensetzung auch von dem gegenseitigen Verhältnis der miteinander reagierenden Komponenten abhängig.

F. Mann, M. Krüger und B. Tollens[83]) machen keine neuen Angaben über die Zusammensetzung des Phloroglucins, ebenso bringen die Ansichten von Stift[84]) nichts Neues.

Kröber[85]) nimmt auf Grund seiner sorgfältig ausgeführten Fundamentalbestimmungen an, daß die Reaktion nach der Gleichung

$$C_5H_4O_2 + C_6H_6O_3 = C_{11}H_6O_3 = 2\ H_2O$$

also unter Zusammentreten je eines Moleküles Furfurol und Phloroglucin unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser, verläuft.

Schließlich gibt K. H. Böddener[86]) für die Bildung des von ihm durch Fällung in der Wärme[87]) erhaltenen Phloroglucids die Gleichung

$$C_5H_4O_2 + C_6H_6O_3 = C_{11}H_4O_2 + 3\ H_2O$$

an.

Die Literaturangaben zeigen also stark divergierende Ansichten. Immerhin aber scheint daraus hervorzugehen, daß

1. die Kondensation nicht nach einer einfachen Gleichung, wie z. B. der Baeyers, vor sich geht, sondern Polymerisation unter Wasseraustritt stattfindet,

und daß

[81]) Ch.-Ztg. **18**, 966 (1894).
[82]) Mon.-H. f. Ch. 1895, 295.
[83]) Z. f. angew. Ch. 1896, 33.
[84]) Z. f. Zuck.-Ind. u. Ldw. in Oesterr. **26**, 631 (1897) u. **27**, 19 (1898).
[85]) J. f. Ldw. **48**, 357 (1900).
[86]) J. f. Ldw. **58**, 232 (1910).
[87]) Bei 80°—85°.

2. die Fällungsbedingungen (Verhältnis von Phloroglucin zu Furfurol, Temperatur) für die Zusammensetzung des Kondensationsproduktes bestimmend sind.

2. Die Konstitution des Oxymethylfurfurol-phloroglucids.

Gelegentlich verschiedener Untersuchungen über Produkte der Kondensation von Phloroglucin mit Zuckerarten und Aldehyden hat Councler[88]) auch das Kondensationsprodukt aus Phloroglucin und dem damals gerade von Lintner und Kiermayer[89]) erstmalig dargestellten Oxymethylfurfurol untersucht. Er vermutete, daß das Oxymethylfurfurol sich mit Phloroglucin zu dem von ihm näher untersuchten[90]) „Lävulose-Phloroglucid“[91]) kondensiere. Doch war dieses nicht der Fall, vielmehr fand er, daß sich ein Mol. Phloroglucin und ein Mol. Oxymethylfurfurol gerade gegenseitig ausfällen, entsprechend der Gleichung:

$$2\ C_6H_6O_3 + 2\ C_6H_6O_3 = C_{24}H_{18}O_9 + 3\ H_2O.$$

Diese Angabe ist jedoch mit Vorsicht aufzunehmen, da C. für seine Versuche das von Kiermayer dargestellte Oxymethylfurfurol benutzte, das ja stark verunreinigtes flüssiges Rohprodukt war, und da er die Zersetzlichkeit des Oxymethylfurfurols[92]), die bei dem Rohprodukt, das beim Stehen an der Luft schon nach 10 Tagen größtenteils in Anhydrid übergegangen ist, besonders groß ist, nicht berücksichtigt hat.

Kröber[93]) fand beim wiederholten Trocknen des Furfurolphloroglucids, nachdem es inzwischen einige Zeit an der Luft gestanden hatte, eine Gewichtszunahme desselben infolge Oxydation. Er ist der Meinung, daß auch schon bei dem ersten Trocknen eine solche in geringem Grade eintritt. A. Stift[94]) hingegen fand bei wiederholter Trocknung nur eine ganz geringe Gewichtszunahme (0,01—0,03%).

Auf eine Oxydation des Phloroglucids beim Trocknen an der Luft weisen auch die Versuche von Welbel und Zeisel[95]) hin, wobei einmal im Wasserstoffstrom und zum anderen Male an Luft getrocknet wurde und letzteres Verfahren 2—3,25% Mehrgewicht ergab.

---

[88]) Ch.-Ztg. **20**, 585 (1896).
[89]) Ch.-Ztg. **19**, 166 u. 216 (1895).
[90]) Ber. **28**, 24 (1895).
[91]) $C_{36}H_{34}O_{17}$.
[92]) Middendorp, Uebers. S. 359.
[93]) l. c.
[94]) Oest.-ung. Ztschr. f. Zuck.-Ind. u. Ldw. **27**, 26 (1898).
[95]) Mon.-H. f. Ch. 1895, 298.

Um das Verhalten des Oxymethylfurfurolphloroglucids in dieser Hinsicht festzustellen, wurden zunächst einige Proben desselben zu wiederholten Malen getrocknet. Die verschiedenen Wägungsresultate zeigt Tabelle XIX.

Tabelle XIX.

Nr.	Phloroglucid n. 1. Trockn. (3 Std.) mg	Stehen bis z. 2. Trockn. Tage	Dauer der 2. Trockn. Std.	Phloroglucid n. 2. Trockn. mg	Stehen bis z. 3. Trockn. Tage	Dauer der 3. Trockn. Std.	Phloroglucid n. 3. Trockn mg	Stehen bis z. 4. Trockn. Tage	Dauer der 4. Trockn. Std.	Phloroglucid n. 4. Trockn. mg
1	336	1	2½	353	6	3	351	1	6	351
2	337	1	2½	355	6	3	356	1	6	356
3	330	1	4	343	6	3	344	1	6	344
4	335	1	4	349	6	3	350	1	6	350

Tabelle XIX zeigt, daß beim zweiten Trocknen Gewichtszunahme stattfindet, und zwar um 3,9—5,3% der Phloroglucinmenge. Bei wiederholtem Trocknen nach weiterem Stehen bleibt das Gewicht dann konstant, es tritt also keine weitere Oxydation ein.

Es ist anzunehmen, daß auch bei dem ersten Trocknen schon eine gewisse Oxydation des Phloroglucids eintritt. Um darüber Gewißheit zu erhalten, wurden gleichartig vorbehandelte Proben Phloroglucid einmal an Luft und zum anderen Male im Kohlensäurestrom getrocknet, der sich durch A l l i h n sche Röhren bequem durchleiten läßt. Die auf den beiden Wegen erhaltenen Resultate zeigt Tabelle XX.

Tabelle XX.

Nr.	Oxymethyl-furfurol mg	Phloro-glucin mg	Volu-men ccm	HCl-Konz. %	Ge-trocknet in	Phloro-glucid mg	dito Mittel-wert
1	40	600	150	16	Luft	82,8	
2	40	600	150	16	„	82,1	82,5
3	40	600	150	16	„	82,6	
4	40	600	150	16	CO_2-	81,7	
5	40	600	150	16	Strom	81,4	81,6
6	40	600	150	16	„	81,8	

Die Tabelle (XX) zeigt zwar einen Unterschied in den Resultaten bei den verschiedenen Trocknungsweisen, doch ist er mit 1,4% nicht sehr erheblich. Immerhin spricht diese Differenz für obige Annahme, die auch durch die Ergebnisse der Elementaranalysen der bei verschiedenen Trocknungsweisen gewonnenen Phloroglucidniederschläge unterstützt wird.

Elementaranalysen der bei verschiedenen Trocknungweisen erhaltenen Phloroglucidniederschläge.

Um über die Konstitution des Phloroglucids Aufschluß zu erhalten, wurden Elementaranalysen desselben ausgeführt, und zwar erstens von Phloroglucid, das bei 98—100° an Luft getrocknet war, und zweitens von Phloroglucid, das bei der gleichen Temperatur im CO_2-Strom getrocknet wurde (je drei Stunden).

I. Elementaranalyse des an Luft getrockneten Phloroglucids:

a) Angewandte Substanz: 0,1697 g.
Gefunden:
CO_2 : 0,3303 g
H_2O : 0,0766 „ also: C = 53,08 %
H = 5,02 „

b) Angewandte Substanz: 0,1881 g.
Gefunden:
CO_2 : 0,3637 g
H_2O : 0,0847 „ also: C = 52,73 %
H = 5,003 „

II. Elementaranalyse des im Kohlensäurestrom getrockneten Phloroglucids:

a) Angewandte Substanz: 0,1635 g.
Gefunden:
CO_2 : 0,3393 g
H_2O : 0,0697 „ also: C = 56,64 %
H = 4,73 „

b) Angewandte Substanz: 0,1673 g.
Gefunden:
CO_2 : 0,3468 g
H_2O : 0,0649 „ also: C = 56,53 %
H = 4,69 „

Der höhere C-Gehalt des in Kohlensäureatmosphäre getrockneten Phloroglucids zeigt wiederum, daß beim Trocknen an Luft offenbar Oxydation eintritt. Jedoch ist auch bei dem im Kohlensäurestrom getrockneten Phloroglucid der Kohlenstoffgehalt niedriger, als er selbst bei geringer Wasserabspaltung, z. B. nach der Formel $2(C_6H_6O_3)_2 - H_2O$, sein würde, nämlich 59,26 %.

Da entsprechende Versuche zeigten, daß das Phloroglucid frei von anorganischen Bestandteilen war, bleibt als Erklärung nur die Möglichkeit, daß das bei Beginn des Trocknens dem Niederschlag anhaftende Wasser auch beim Trocknen im CO_2-Strom eine Oxydation des Phloro-

glucids bewirkt, die jedoch bedeutend geringer ist, als beim Trocknen an Luft.

Die Konstitution des Phloroglucids ist also keine einheitliche, sondern jeweils von den Bedingungen der Fällung und Trocknung abhängig, weshalb diese stets gleich gewählt und genau eingehalten werden müssen.

c) Ausarbeitung der titrimetrischen Methode.

1. Theoretischer Teil.

Für die titrimetrische Bestimmung des Furfurols sind verschiedene Verfahren ausgearbeitet worden, so die Oxydation mit einer abgemessenen Menge $^1/_{10}$ normaler ammoniakalischer Ag_2O-Lösung und Rücktitration des nicht reduzierten Silbers [96]), die Reduktion von Fehling'scher Lösung [97]), die Bindung von Hydrazin [98]) und Rücktitration des überschüssigen Hydrazins mit Jod und die Bindung von Phenylhydrazin mit Prüfung des Filtrates entweder auf Phenylhydrazin mittels Fehling'scher Lösung [99]) oder auf Furfurol mittels Anilinacetat [100]).

Alle diese Methoden, die wohl auch zur Titration des Oxymethylfurfurols verwendbar wären, haben den Nachteil, daß die dabei benutzten Agentien sämtlich auch mit den verschiedenen Zuckerarten reagieren und ja auch zum Teil direkt zur Titration derselben verwandt werden. Dieses ist ein Nachteil insofern, als dadurch eine restlose Trennung des Oxymethylfurfurols von den übrigen Zuckerarten, mit denen zusammen es stets vorkommen wird, bedingt wird, während die Löslichkeitsverhältnisse des Oxymethylfurfurols und der Zuckerarten weitgehend die gleichen sind. So lösen sich z. B. bei der Extraktion mit Aether in diesem auch geringe Mengen Fruktose, die, wie an anderem Orte [101]) gezeigt wird, in geringer Menge in Aether löslich ist, und so einen Gehalt an Oxymethylfurfurol vortäuschen könnte, zumindest aber das Ergebnis der Titration fälschen würde. Es wäre deshalb wünschenswert, eine Methode zur titrimetrischen Bestimmung des Oxymethylfurfurols zu finden, welche sich auch bei Anwesenheit anderer Kohlenhydrate, zumindest aber neben der Fruktose, die in ihren Eigenschaften dem Oxymethylfurfurol am meisten verwandt ist, ausführen läßt.

[96]) Cormack, J. Chem. Soc. of London **77**, 970.

[97]) J. Th. Flohil, Ch. Weekbl. **7**, 1057 (1910). — Lewis Eynon und J. Henry Laue, The Analyst **37**, 41 (1912). — Julian L. Baker und H. F. E. Hulton, The Analyst **41**, 294 (1916).

[98]) L. Lautenschläger, Arch. d. Pharm. **256**, 81.

[99]) W. E. Stone, J. of the Analytical Chemistry **5**, Nr. 8.

[100]) A. Günther, G. de Chalmot u. B. Tollens, Ber. **24**, 3575.

[101]) S. S. 81.

Nun hat G. Romijn[102]) im Anschluß an eine jodometrische Bestimmung des Formaldehyds[103]) ein Verfahren ausgearbeitet, das die jodometrische Bestimmung von Glukose neben Fruktose oder Saccharose gestattet. Er benutzte dabei die Tatsache, daß Jod in alkalischer Lösung zwar Aldosen, nicht aber Ketosen oxydiert. Um dabei eine Zersetzung der Kohlenhydrate durch freies Alkalihydroxyd zu verhindern, nimmt er an Stelle freien Alkalis ein alkalisch reagierendes Salz, und zwar Borax. Dadurch wird die Reaktion wohl stark verlangsamt, aber eine exakte Bestimmung von Aldosen neben Ketosen ermöglicht. Natürlich ist dabei Abwesenheit anderer Aldosen oder durch Jod angreifbarer Biosen und Triosen erforderlich, auch darf nicht, wie Prinsen-Gerligs[104]) zeigte, zuvor ein Alkali auf die betreffende Zuckerlösung eingewirkt haben, da dabei u. a. Zersetzungsprodukten Säuren, wie z. B. Milchsäure und Saccharinsäure, entstehen, und diese unter Jodoformabscheidung Jod binden.

In neuerer Zeit ist das Verfahren als zu umständlich und nicht ganz exakt verschiedentlich abgeändert worden.

R. Willstätter und G. Schudel[105]) verwenden $^1/_{10}$ normale Natronlauge, und zwar nur soviel, wie gerade zur Bindung des freigewordenen Jods und zur Neutralisation der Glukonsäure nötig ist, d. h. das $1^1/_2$ fache des Volumens der $n/_{10}$ Jodlösung. Dabei werden weder die Saccharose noch die Fruktose angegriffen.

F. Auerbach und E. Bodländer[106]) zeigten, daß bei der Methode nach Willstätter und Schudel der Jodverbrauch nicht unbeträchtlich abhängig ist von der Reaktionsdauer, daß die Oxydation über die Bildung von Glukonsäure hinausgeht, und daß Saccharose sowohl wie Fruktose bei längerer Einwirkung der alkalischen Jodlösung erheblich oxydiert werden. Sie modifizierten infolgedessen diese Methode dahin, daß in einer Mischung von gleichen Teilen 0,2 molarer $NaHCO_3$- und Na_2CO_3-Lösungen gearbeitet wird, und das Gemisch nach Jodzusatz $1^1/_2$—2 Stunden stehen bleibt. Dabei werden Saccharose und Fruktose nur in einem zu vernachlässigendem Maße angegriffen.

Endlich schlagen C. L. Hinton und T. Macara[107]) folgende Ausführungsweise vor: Zu 50 ccm Zuckerlösung, die ca. 0,08 g Zucker ent-

[102]) Ztschr. f. Analyt. Ch. **36**, 349 (1897).
[103]) Ztschr. f. Analyt. Ch. **36**, 39.
[104]) Archief v. de Java-Suikerind., 1898, Kongreßbericht S. 286. Ref.: Dtsch Zuckerind. 1899, 82.
[105]) Ber. **51**, 780 (1918).
[106]) Ztschr. f. angew. Ch. **36**, 602 (1923).
[107]) The Analyst, Jan. 1924.

hält, werden 40 ccm 0,05-normaler Jodlösung und 5 ccm 0,5-normaler NaOH-Lösung hinzugefügt, und nach 10 Minuten Stehen bei 17,5° C wird mit 5 ccm doppelt normaler Schwefelsäure angesäuert und das überschüssige Jod zurücktitriert. Unter diesen Bedingungen verbraucht 1 g Saccharose nur 0,003 g Jod und Lävulose je nach ihrem Verhältnis zu anderen Zuckern 0,006—0,012 g.

Die Möglichkeit lag nahe, daß das Oxymethylfurfurol als ein sehr reaktionsfähiger Aldehyd ebenfalls in alkalischer Lösung durch Jod oxydierbar sei. Die störende Anwesenheit von Glukose ist bei einer Extraktion der Zuckerwaren mittels Aether infolge der Unlöslichkeit der Glukose in Aether[108]) ausgeschlossen, Saccharose, die die Genauigkeit des Verfahrens nach den Angaben von Hinton und Macara (l. c.) nur ganz unerheblich beeinflußt, ist ebenfalls in Aether unlöslich.[109]) Da entsprechende Vorversuche zeigten, daß Jod in alkalischer Lösung tatsächlich oxydierend auf das Oxymethylfurfurol einwirkt, wurde in Anlehnung an die obigen Methoden ein geeignetes Verfahren zur Titration des Oxymethylfurfurols ausgearbeitet.

2. *Praktischer Teil.*

α) Vorversuche.

Zu 20 mg Oxymethylfurfurol in wässeriger Lösung wurden im Reagenzglas ca. 5 Tropfen 27%iger Natronlauge und einige Tropfen einer stärkeren Jod-Jodkalilösung gegeben. Es trat sofort Entfärbung ein, und die Lösung blieb auch nach Ansäuern mit Salzsäure farblos, während eine Kontrollösung mit gleicher Menge Natronlauge, aber ohne Oxymethylfurfurolgehalt, die ebenfalls nach Jodzusatz farblos war, nach Ansäuern wieder die Farbe der Jodlösung annahm. Es tritt also in alkalischer Lösung eine Oxydation des Oxymethylfurfurols durch Jod ein.

Um einen Ueberblick über den Einfluß verschiedener stärker und schwächer alkalisch reagierender Salze auf den Verlauf der Oxydation zu gewinnen, wurden zu einer Mischung von 5 ccm 0,2%iger, wässeriger Oxymethylfurfurollösung (= 20 mg) und 5 ccm Jod-Jodkalilösung (ca. 0,02 $_{10}$ normal) je einige Tropfen verschiedener Salzlösung hinzugefügt. Nach 48stündigem Stehen wurde mit 5 ccm 25%iger Salzsäure angesäuert und mit $n/_{10}$ Thiosulfatlösung das unverbrauchte Jod zurücktitriert (Tabelle I).

Wie zu erwarten, verläuft die Oxydation des Oxymethylfurfurols in um so unvollkommenerem Maße, je schwächer die Alkalität der Lösung ist.

---

[108]) Tollens, Handb. d. Kohlenhydrate.

[109]) Schmidt, Ausf. Lehrb. d. pharm. Ch., 4. Aufl.

Tabelle I.

Nr.	Hinzugefügtes Salz	Zugesetzte Lösung ccm	Konz. d. hinzugefügten Lösung %	Färbung nach Zusatz des Salzes	Verbrauch n/10 Thios.-Lösung bei Rücktitr. ccm	Verbrauch[111] an Jodlösung ccm
1	NaOH	0,7	27	bleibt hellgelb	0,2	0,75
2	NaOH	0,1	27	„ „	0,25	0,7
3	$Na_2CO_3 + 10\ H_2O$.	0,1	20	„ „	0,4	0,55
4	$(NH_4)_2CO_3$	0,1	20	„ „	0,8	0,15
5	$Na_2HPO_4 + 12\ H_2O$	0,1	5	„ „	0,9	0,05
6	$KHCO_3$	1 Körnchen	—	„ „	0,95	0,0
7	$Na_2B_4O_7$	„	—	„ „	0,8	0,15
8	Na_2SiO_3[110]. . . .	„	—	„ „	0,4	0,55
9	H_2O	„	—	„ „	0,95	—

Einen Ueberblick darüber, wie sich wechselnde Mengen Oxymethylfurfurol im Resultat ungefähr ausdrücken, gab folgende Versuchsreihe, bei der zu wechselnden Mengen Oxymethylfurfurol je 10 ccm einer mittelstarken Jodlösung sowie 10 Tropfen 20%ige Natriumkarbonatlösung hinzugefügt wurden und mit dest. Wasser auf das gleiche Volumen aufgefüllt wurde. Nach 24 Stunden Stehen wurde mit 25%iger Salzsäure angesäuert (Tabelle II).

Tabelle II.

Nr.	Oxymethylfurfurol mg	Färbung beim Ansäuern	Verbrauch an Thiosulf. ccm	Minderverbrauch an Jodlösung gegen Versuch 4 ccm	Verhältnis (50 mg O-mg O): Minderverbrauch an Jodlösung
1	10	dunkelorange	2,05	0,95	42,1
2	20	bis	1,6	0,5	60,0
3	30		1,45	0,35	57,2
4	50	gelborange (pomeranzenfarbig)	1,1	—	—

Der Jodverbrauch ist also bei wechselnder Oxymethylfurfurolmenge deutlich abgestuft, wenn auch unter obigen Verhältnissen, wie die inkonstante Wertzahl zeigt, von einer gleichbleibenden Proportionalität nicht die Rede sein kann.

β) Versuche in Anlehnung an Methoden zur titrimetrischen Bestimmung von Aldosen neben Ketosen.

1. Ausführung nach Auerbach (s. o.)

Zu 20 mg Oxymethylfurfurol (0,2%ige wässerige Lösung) wurden 15 ccm n/10 Jodlösung hinzugegeben, da Auerbach empfiehlt, mit ca. 1/3 Ueberschuß an Jodlösung zu arbeiten, und es ungewiß war, ob nicht

[110]) Leerversuch.

[111]) Differenz gegen Leerversuch.

evtl. außer der Aldehydgruppe auch die Oxymethylgruppe des Oxymethylfurfurols durch das Jod oxydiert werden würde, und in diesem Falle auf 1 Mol. Oxymethylfurfurol 6 Mol. Jod kämen, d. h. also, auf 20 mg Oxymethylfurfurol 120,8 mg Jod, entsprechend 10 ccm $n/_{10}$ Jodlösung. Nach Zugabe von je 50 ccm 0,2-molarer Na_2CO_3- und $NaHCO_3$-Lösung wurde $1^1/_2$ Stunden stehen gelassen und dann mit 12 ccm 25%iger Salzsäure angesäuert. Die Flüssigkeitsmengen wurden in diesen sowie in den folgenden Versuchen genau mit der Pipette abgemessen (Tabelle III).

Tabelle III.

	Leerversuch (10 ccm H_2O)	Nr. 1 (20 mg Oxymethylfurfurol)	Nr. 2	Nr. 3	Maß
Thios.-Lösung bei Rücktitration . .	14,6	14,3	14,3	14,3	ccm
Verbrauch n/10 Jodlösung	—	0,3	0,3	0,3	„
Jodverbrauch auf 100 mg Oxymf. .	—	19,0	19,0	19,0	mg

Da die Oxydation unter diesen Umständen sehr gering war, wurde in weiteren Versuchen die Reaktionsdauer verlängert (Tabelle IV).[112])

Tabelle IV.[112])

Nr.	Oxymethylfurfurol mg	ca. n/10 Jodlösung mg	Reaktionsdauer Std.	rücktitr. Thios.-Lösung ccm	Verbrauch n/10 Jodlösung ccm	Verbrauch an Jod mg	Jod pro 100 mg Oxymethylfurfurol mg
1	—	5	3	4,93	—	—	—
2	20	5	3	4,62	0,31	3,8	19,0
3	20	5	3	4,56	0,37	4,7	23,5
4	—	5	21	4,65	—	—	—
5	20	5	21	4,30	0,35	4,4	22,0
6	20	5	21	4,31	0,34	4,3	21,5
7	—	5	21	4,64	—	—	—
8	20	5	21	4,30	0,34	4,3	21,5
9	20	5	21[113])	4,21	0,43[113])	5,5	27,5

Wie man aus Tabelle IV sieht, bewirkt selbst eine bedeutende Verlängerung der Reaktionsdauer nur eine geringe Zunahme der Oxydation. Der höhere Jodverbrauch beim 2stündigen Stehen nach Ansäuern (Nr. 9) ist wohl auf Entweichen von freigewordenem Jod zurückzuführen.

Um die Alkalität zu steigern, resp. die Wasserstoffionenkonzentration zu verringern, wurden in einer weiteren Versuchsreihe lediglich

---

[112]) Nr. 1, 4 u. 7 sind Leerversuche mit Zusatz von dest. Wasser an Stelle der Oxymethylfurfurol-Lösung.

[113]) Nach Ansäuern noch 2 Stunden stehen gelassen, während sonst unmittelbar nach Ansäuern titriert wurde.

100 ccm 0,2-molarer Na_2CO_3-Lösung angewandt (bei sonst gleicher Ausführung, s. Tabelle V).

Tabelle V.

Nr.	Oxymethylfurfurol mg	Jodlösung ccm	Reaktionsdauer Std.	rücktitr. Thios.-Lösung ccm	Verbrauch ca. n/10 Jodlösung ccm	Verbrauch an Jod mg	Jod pro 100 mg Oxymethylfurfurol mg
1	—	5	3	4,95	—	—	—
2	20	5	3	4,80	0,15	1,9	9,5
3	20	5	3	4,80	0,15	1,9	9,5
4	—	5	21	4,94	—	—	—
5	20	5	21	4,81	0,13	1,6	8,0
6	20	5	21	4,83	0,11	1,4	7,0

Verwendung von Na_2CO_3-Lösung an Stelle eines Gemisches gleicher Teile von Na_2CO_3- und $NaHCO_3$-Lösung bewirkt also nicht nur keine Steigerung, sondern sogar eine Minderung der Oxydationswirkung des Jods.

Da es hiernach scheint, als ob die Oxydation in $NaHCO_3$-Lösung verhältnismäßig gut vonstatten geht, wurden Versuche in einer 0,5-molaren $NaHCO_3$-Lösung ausgeführt (Tabelle VI).

Tabelle VI.

Nr.	Oxymethylfurfurol mg	Jodlös. ccm	Volumen ccm	25%ig. HCl z. Ansäuern ccm	Reakt.-dauer Std.	Verbrauch an Thios.-lösung ccm	Verbrauch an n/10 Jodlös. ccm	Verbrauch an Jod mg	Jod pro 100 mg Oxymethylfurfurol mg
1	—	5	65	10	20	3,22	—	—	—
2	20	5	65	10	20	2,74	0,48	6,1	30,5
3	20	5	65	10	20	2,79	0,43	5,5	27,5

Die Oxydation geht bei den Verhältnissen der Tabelle VI weiter als in obigen Versuchen (Tabelle V), ist aber doch noch sehr unvollkommen.

Versuche mit Verwendung 0,2-normaler Natronlauge an Stelle der 0,2-molaren Karbonat-Bikarbonatlösung, resp. der 0,5-molaren $NaHCO_3$-Lösung, ergab hingegen eine starke Steigerung der Oxydation (Tabelle VII).

Tabelle VII.

Nr.	Oxymethylfurfurol mg	Jodlösung ccm	Reakt.-dauer Std.	25%ig. HCl z. Ansäuern ccm	Volumen ccm	Thios.-lösung ccm	Verbrauch ca. n/10 Jodlös. ccm	Verbrauch an Jod mg	Jod pro 100 mg Oxymethylfurfurol mg
1	20	5	40	12	65	4,91	—	—	—
2	20	5	40	12	65	1,92	2,99	38,1	190,5
3	20	5	40	12	65	1,83	3,08	39,2	196

Der erhaltene Wert kommt dem theoretischen Wert für die Bildung nur einer Carboxylgruppe bei der Oxydation, also dem Verbrauch von

40,3 mg Jod auf 20 mg Oxymethylfurfurol entsprechend ca. 3,2 ccm $n/_{10}$ Jodlösung ziemlich nahe.

2. Ausführung nach Hinton und Macara (s. o.).

Zu 20 ccm 0,2%iger wässeriger Oxymethylfurfurollösung wurden 10 ccm 0,1-normaler Jodlösung (entsprechend 20 ccm 0,05-normaler Jodlösung) und $12^1/_2$ ccm 0,1-normaler Natronlauge (entsprechend $2^1/_2$ ccm 0,5-normaler Natronlauge) hinzugefügt und später mit $2^1/_2$ ccm doppelt normaler Schwefelsäure angesäuert, so daß bei halbem Volumen alle Verhältnisse der Ausführungsweise von Hinton und Macara eingehalten wurden (Tabelle VIII).

Tabelle VIII.

Nr.	Oxymethylfurfurol mg	Jodlösung ccm	Reaktionsdauer	Verbrauch Thios.-Lösung ccm	Verbrauch ca. $n/_{10}$-Jodlösung ccm	Verbrauch an Jod mg	Jod pro 100 mg Oxymethylfurfurol mg
1	—	10	10 Min.	9,84	—	—	—
2	40	10	10 „	8,95	0,89	10,6	26,5
3	40	10	10 „	8,89	0,95	12,1	30,25
4	—	10	2 Std.	9,77	—	—	—
5	40	10	2 „	8,60	1,17	14,9	37,25
6	40	10	2 „	8,66	1,11	14,1	35,25

Die Oxydation ist demnach sowohl bei nur 10 Minuten langem Stehen, wie H. und M. es handhaben, wie auch nach 2 stündigem Stehen sehr unvollkommen.

Es wurde daher die Konzentration der Natronlauge bei sonst gleichen Verhältnissen geändert (Tabelle IX).

Tabelle IX.

Nr.	Oxymethylfurfurol mg	Jodlösung ccm	Reaktionsdauer Std.	NaOH-Konz.-des Gemisches	Volumen ccm	Verbrauch Thios.-lösung ccm	Verbrauch ca. $n/_{10}$-Jodlös. ccm	Verbrauch an Jod mg	Jod pro 100 mg Oxymethylfurfurol mg
1	—	10	1	0,2 n	50	9,85	—	—	—
2	40	10	1	0,2 n	50	8,49	1,36	17,3	43,25
3	—	5	18	0,15 n	25	4,68	—	—	—
4	20	5	18	0,15 n	25	4,05	0,63	7,7	38,5
5	20	5	18	0,15 n	25	4,05	0,63	7,7	38,5
6	—	5	18	0,2 n	25	4,85	—	—	—
7	20	5	18	0,2 n	25	4,18	0,67	8,7	43,5
8	20	5	18	0,2 n	25	4,20	0,65	8,3	41,5

Die Oxydation erfolgt, wie Tabelle IX zeigt, bei Verdoppelung der Konzentration der zugesetzten Natronlauge (gegenüber Tabelle VIII) in höherem Grade, ist aber noch ungenügend.

In den folgenden Versuchen wurde (unter Abweichung von der Methode von H. und M.) jeweils das gesamte Volumen (Vol. vor dem Ansäuern) auf eine bestimmte Natronlaugekonzentration gebracht (Tabelle X).

Tabelle X.

Nr.	Oxymethylfurfurol mg	Jodlösung ccm	NaOH-Konzentration	Volumen ccm	Reaktionsdauer Std.	Konzentr. d. 25 ccm H_2SO_4 zum Ansäuern	Verbrauch Thios.-Lös. ccm	Verbrauch ca. n/10-Jodlösung ccm	Verbrauch an Jod mg	Jod pro 100 mg Oxymethylfurfurol mg
1	—	5	0,1 n	50	2	1 n	4,90	—	—	—
2	20	5	0,1 n	50	2	1 n	3,20	1,70	21,6	108,0
3	—	5	0,2 n	65	17	1 n	4,87	—	—	—
4	20	5	0,2 n	65	17	1 n	2,32	2,55	32,4	162,0
5	20	5	0,2 n	65	17	1 n	2,34	2,53	32,2	161,0
6	—	5	0,5 n	65	17	2 n	4,86	—	—	—
7	20	5	0,5 n	65	17	2 n	1,59	3,27	41,5	207,5
8	20	5	0,5 n	65	17	2 n	1,58	3,28	41,6	208,0
9	—	5	1 n	65	17	4 n	4,82	—	—	—
10	20	5	1 n	65	17	4 n	1,62	3,20	40,7	203,5
11	20	5	1 n	65	17	4 n	1,61	3,21	40,8	204,0
12	—	5	2 n	65	18½	5 n	4,87	—	—	—
13	20	5	2 n	65	18½	5 n	1,81	3,06	38,8	194,0
14	20	5	2 n	65	18½	5 n	1,84	3,03	38,5	192,5
15	—	5	4 n	65	18½	10 n	4,84	—	—	—
16	20	5	4 n	65	18½	10 n	1,80	3,04	38,6	193,0
17	20	5	4 n	65	18½	10 n	1,70	3,14	39,8	199,0

Der Oxydationsgrad steigt also anfangs mit Zunahme der NaOH-Konzentration, bleibt aber von einer Konzentration von ca. 0,5 n an ziemlich konstant. Eine Gruppe des Oxymethylfurfurols (Aldehydgruppe) ist offenbar dann vollkommen oxydiert, während die Oxymethylgruppe auch in einer Lösung von 4 fach normaler Natronlauge noch nicht durch das Jod angegriffen wird, also wesentlich beständiger ist.

3. Titration in 0,5-normaler NaOH-Lösung.

Es wurde nunmehr auf Grund obiger Versuche in einer Lösung von 0,5-normaler Natronlauge titriert und waren nun für diese Alkalität die günstigsten Verhältnisse hinsichtlich der Größe des Jodüberschusses sowie der Reaktionsdauer durch Versuche festzustellen.

a) Einfluß des Verhältnisses Jod : Oxymethylfurfurol.

Bei Einhaltung der NaOH-Konzentration von 0,5 n wurden in einer Versuchsreihe unter Zusatz stets der gleichen Jodmenge verschiedene Mengen Oxymethylfurfurol titriert. Die Ergebnisse zeigt Tabelle XI.

Tabelle XI.

Nr.	Oxymethylfurfurol mg	Jodlös. ccm	Volumen ccm	Reakt.-dauer Std.	3 n H_2SO_4 zum Ansäuern ccm	Verbr. Thios.-Lösung ccm	Verbr. ca. n/10 Jodlösg. ccm	Verbr. an Jod mg	Jod pro 100 mg Oxymethylf. mg
1.	—	20	100	19	25	19,79	—	—	—
2	10	20	100	19	25	18,15	1,64	20,8	208
3	10	20	100	19	25	18,12	1,67	21,2	212
4	—	20	100	19	25	19,63	—	—	—
5	20	20	100	19	25	16,33	3,30	41,8	209
6	20	20	100	19	25	16,35	3,28	41,6	208
7	—	20	100	19	25	19,62	—	—	—
8	40	20	100	19	25	13,21	6,41	81,6	204
9	40	20	100	19	25	13,25	6,37	80,9	205
10	—	20	100	19	25	19,62	—	—	—
11	60	20	100	19	25	9,97	9,65	122,6	204
12	60	20	100	19	25	9,96	9,66	122,7	204
13	—	20	100	19	25	19,62	—	—	—
14	100	20	100	19	25	5,07	14,55	184,6	185
15	100	20	100	19	25	5,15	14,77	184,3	184

Der Oxydationsgrad sinkt also etwas bei sehr geringem Ueberschuß an Jod. Anwendung von 2—3 mal soviel Jod, wie bei der Oxydation gebraucht, ergibt hingegen gute Werte, die auch bei sehr starkem Jodüberschuß (12 fache Menge des Verbrauchs, s. Vers. 1—3) konstant bleiben. Da der ungefähre Oxymethylfurfurolgehalt einer Lösung ja leicht durch flüchtige Titration festzustellen ist, läßt sich ein zu geringer Jodüberschuß bequem vermeiden.

b) Einfluß der Reaktionsdauer.

Um zu ermitteln, welche Mindestreaktionsdauer bei einer NaOH-Konzentration von 0,5 n nötig ist, um einen konstant bleibenden Wert für den Jodverbrauch zu erhalten, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, die Tabelle XII zeigt.

Der Jodverbrauch ist von einer Reaktionszeit von zwei Stunden an also so gut wie konstant, so daß bei Ausführung der Titration diese Zeitdauer für Erzielung vollständiger Oxydation hinreichend ist.

Tabelle XII.

Nr.	Oxymethylfurfurol mg	Jodlös. ccm	Volumen ccm	Reaktionsdauer	$3\,n\,H_2SO_4$ zum Ansäuern ccm	NaOH-Konzentration	Verbrauch Thios.-Lösung ccm	Verbrauch ca. n/10 Jodlösung ccm
1	—	5	100	15 Min.	25	0,5 n	4,89	—
2	20	5	100	15 „	25	0,5 n	2,70	2,19
3	20	5	100	15 „	25	0,5 n	2,59	2,30
4	—	5	100	45 „	25	0,5 n	4,79	—
5	20	5	100	45 „	25	0,5 n	1,66	3,13
6	20	5	100	45 „	25	0,5 n	1,72	3,07
7	—	5	100	120 „	25	0,5 n	4,81	—
8	20	5	100	120 „	25	0,5 n	1,26	3,55
9	20	5	100	120 „	25	0,5 n	1,29	3,52
10	—	5	100	16 Std.	25	0,5 n	4 89	—
11	20	5	100	16 „	25	0,5 n	1,41	3,48
12	20	5	100	16 „	25	0,5 n	1,42	3,47
13	—	5	100	44 „	25	0,5 n	4,80	—
14	20	5	100	44 „	25	0,5 n	1,20	3,60[114])
15	20	5	100	44 „	25	0,5 n	1,18	3,62[114])

4. Zusammenfassung der Resultate der Versuchsgruppen 1—3.

Die günstigsten Bedingungen für die jodometrische Bestimmung des Oxymethylfurfurols in alkalischer Lösung sind also folgende:

Die Oxymethylfurfurollösung wird mit der ca. 3 fachen Menge Jod, wie bei einem orientierenden Vorversuch verbraucht wurde, versetzt, und soviel stark konzentrierte Natronlauge hinzugefügt, daß bei einem Gesamtvolumen von 100 ccm die NaOH-Konzentration 0,5 n ist. Dieses Reaktionsgemisch wird bei ca. 20° C 2 Stunden stehen gelassen und dann mit 25 ccm dreifach normaler Schwefelsäure angesäuert, und das unverbrauchte Jod sofort mittels eingestellter Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Es ist stets ein Leerversuch ohne Oxymethylfurfurol anzustellen, und als Jodverbrauch des Oxymethylfurfurols die Differenz der Resultate der betr. Titrationen mit dem Resultat des Leerversuches einzusetzen.

γ) Ermittelung der Fundamentalzahlen für die jodometrische Bestimmung des Oxymethylfurfurols.

Zur Bestimmung der Fundamentalzahlen für die jodometrische Bestimmung des Oxymethylfurfurols wurde eine wässerige Lösung des-

[114]) Die Werte erscheinen außergewöhnlich hoch, weil in der langen Zeit des Stehens aus Nr. 13 mehr Jod verdunstet ist, als aus Nr. 14 u. 15, in denen der größte Teil des Jods durch das Oxymethylfurfurol gebunden war.

selben verwandt, die frisch bereitet wurde. Das Oxymethylfurfurol war sorgfältig gereinigt worden, wie bei der Darstellung angegeben ist (s. S. 7 ff.). Die Ausführung richtete sich genau nach den obenstehenden, zusammenfassenden Angaben. Das Volumen vor Ansäuern betrug stets 100 ccm, der Titer der Natriumthiosulfatlösung, die unmittelbar vor der Titration gegen mehrfach sorgfältig umkristallisiertes Kaliumdichromat eingestellt worden war, betrug f. = 0,09615. Die Resultate zeigt Tabelle XIII.

Tabelle XIII.

Nr.	Oxymethylfurfurol mg	Jodlösung ccm	3 n H_2SO_4 zum Ansäuern ccm	Reakt.-dauer Std.	Verbr. Thios.-Lös. ccm	Verbr. ca. n/10 Jodlös. ccm	dito Mittelwert	Verbr. genau ccm n/10 Jodl.	Verh. von ccm Jodl.: mg Oxymethylf.
1	—	3	25	2	2,88	—	—	—	—
2	5,6	3	25	2	2,00	0,88	0,86	0,83	0,1482
3	5,6	3	25	2	2,04	0,84			
4	—	6	25	2	5,66	—	—	—	—
5	11,3	6	25	2	3,91	1,75	1,72	1,66	0,1470
6	11,3	6	25	2	3,97	1,69			
7	—	9	25	2	8,51	—	—	—	—
8	16,9	9	25	2	5,86	2,65	2,615	2,52	0,1489
9	16,9	9	25	2	5,93	2,58			
10	—	14	25	2	14,09	—	—	—	—
11	28,2	14	25	2	9,77	4,32	4,305	4,14	0,1467
12	28,2	14	25	2	9,80	4,29			
13	—	28	25	2	27,98	—	—	—	—
14	56,3	28	25	2	19,23	8,75	8,725	8,39	0,1488
15	56,3	28	25	2	19,28	8,70			
16	—	43	25	2	41,85	—	—	—	—
17	84,5	43	25	2	28,91	12,94	12,97	12,46	0,1474
18	84,5	43	25	2	28,85	13,00			

Die Versuchsreihe der Tabelle XIII ergibt bei guter Konstanz einen mittleren Verbrauch von 0,1478 ccm $n/_{10}$ Jodlösung (resp. Thiusulfatlösung) pro Milligramm Oxymethylfurfurol bei einer größten Abweichung vom Mittelwert von 0,74% und einer durchschnittlichen Abweichung von 0,54%.

Der mittlere Jodverbrauch auf 1 g Oxymethylfurfurol, der Jodwert, beträgt also 1,877 g Jod. Bei vollständiger Oxydation der Aldehydgruppe würde der Jodwert $\frac{253,8}{126} = 2,014$ sein. Der Grund dafür, daß dieser Wert nicht ganz erreicht wird, dürfte wohl nicht in einer unvollständigen Oxydation zu suchen sein, da ja auch bei stärkerer Alkalität dieselbe nach den Versuchen in Tabelle X nicht weiter geht,

als in einer Lösung von 0,5-normaler Natronlauge. Dagegen ist anzunehmen, daß die Natronlauge in geringem Maße zersetzend auf das Oxymethylfurfurol wirkt und der Jodwert der Zersetzungsprodukte geringer ist als der des Oxymethylfurfurols.

δ) Titration von Lävulose unter den für das Oxymethylfurfurol aufgestellten Bedingungen.

Um festzustellen, ob Lävulose (Fruktose) auch noch bei den Bedingungen für die Titration des Oxymethylfurfurols, die eine bedeutende Abänderung der Arbeitsweise von Hinton und Macara[115]) darstellen, unangegriffen bleibt, oder ob bei der bedeutend stärkeren NaOH-Konzentration auch diese Ketose durch das Jod oxydiert wird, wurde reine Lävulose unter den oben (s. S. 50) für die Titration des Oxymethylfurfurols angegebenen Bedingungen der Einwirkung des Jods ausgesetzt und auch bei Rücktitration des Jods wie dort verfahren. Die zu den Versuchen verwandte Lävulose war Lävulose Merck, krist. purissimum. Sie ist rein weiß und riecht nach Vanillin, das vermutlich aus dem Ausgangsmaterial stammt. Der Geschmack ist angenehm süß, aber nicht ausgesprochen vanilleartig. Die blanken Kristalle sind nicht scharf ausgebildet, unter dem Mikroskop lassen sich vereinzelt Pyramidenformen erkennen, im allgemeinen aber erscheinen die Kanten und Ecken stark abgerundet, was wohl auf Auswaschen bei der Reinigung zurückzuführen ist.

Wie gelegentlich der Versuche über die Löslichkeit dieser Lävulose gezeigt wird[116]), ist sie frei von Oxymethylfurfurol.

Für die Versuche wurde eine frisch bereitete 0,2%ige Lösung verwendet. Der Titer der verwandten Natriumthiosulfatlösung war f = 0,1039. Die Resultate zeigt Tabelle XIV.

Tabelle XIV.

Nr.	Lävulose	Jodlösung	Volumen	Reaktionsdauer	3 n H_2SO_4 zum Ansäuern	Verbrauch Thios.-Lös.	Verbrauch ca. n/10 Jodlösung	Verbrauch genau n/10 Jodlös.	Verbrauch an Jod	Jod pro 100 mg Lävulose
	mg	ccm	ccm	Std.	ccm	ccm	ccm	ccm	mg	mg
1	20	20	100	2	25	18,98	—	—	—	—
2	20	20	100	2	25	16,06	2,92	3,02	38,4	192,0
3	20	20	100	2	25	16,28	2,70	2,81	35,7	178,5
4	—	20	100	2	25	18,91	—	—	—	—
5	40	20	100	2	25	14,39	4,53	4,71	59,8	149,7
6	40	20	100	2	25	14,46	4,45	4,62	57,4	143,5

[115]) S. S. 47.
[116]) S. S. 81.

Wie Tabelle XIV zeigt, wird unter den Bedingungen der Oxymethylfurfuroltitration auch die Lävulose durch das Jod oxydiert, und zwar noch über die Bildung einer einbasischen Säure hinaus, da hierfür nur 140,6 mg Jod pro 100 mg Lävulose erforderlich wären. Die starke Natronlauge wirkt also offenbar bereits zersetzend auf die Lävulose ein.

Es ist daher notwendig, die Oxymethylfurfurollösung, die titriert werden soll, außer von Glukose etc. auch von Fruktose vollständig zu befreien.

III. Kapitel.

Anwendung der ausgearbeiteten Bestimmungsmethoden für eine quantitative Ausgestaltung der Fieheschen Reaktion.

Das bisher bekannteste Vorkommen des Oxymethylfurfurols ist das im Kunsthonig. Hierauf beruht die Fiehesche Reaktion, obgleich bei deren Einführung dieser Zusammenhang noch nicht bekannt war.

Es soll daher die Fiehesche Reaktion, die zur Unterscheidung von Kunsthonig und Naturhonig dient, zu einem Beispiel für die Anwendung der ausgearbeiteten Methoden für eine Oxymethylfurfurolbestimmung benutzt und dabei gleichzeitig versucht werden, verschiedene Fragen, die mit der Fiehe schen Reaktion in Zusammenhang stehen und bisher trotz vielfacher Erörterung offen geblieben sind, zu beantworten.

Zu diesem Ende ist zunächst die Entwickelung der Fiehe schen Reaktion und ihre Stellung unter den übrigen zur Erkennung von Honigfälschungen benutzten Proben kurz zu betrachten, und sind im Anschluß daran unter Verwendung frisch dargestellten Oxymethylfurfurols einige Untersuchungen über die Reaktion in ihrer bisherigen Ausführungsform anzustellen.

a) Die Fiehesche Reaktion in ihrer bisherigen Ausführungsform.

1. Theoretischer Teil.

Im Kampf gegen die Verfälschung von Nahrungsmitteln ist die Nahrungsmittelchemie beim Honig in einer schwierigen Lage, denn sie kann auch heute mit ihren verfeinerten Mitteln noch nicht in allen Fällen zweifelsfrei feststellen, ob ein Honig mit künstlichem Invertzucker verfälscht ist oder nicht. Erst neuerlich standen sich in einer Gerichtsverhandlung [117]) die angerufenen Sachverständigen wieder mit

[117]) Fall Strehlow, Berlin. Frühjahr 1923.

entgegengesetzten Meinungen hinsichtlich der Echtheit des Honigs gegenüber.

Nach den „Entwürfen zu Festsetzungen über Lebensmittel“ [118]), in Lieferung 107 des Handbuchs der biolog. Arbeitsmethoden von Abderhalden, von E. Spaeth erläutert [119]), sind stets auszuführen:

1. Sinnenprüfung,
2. Bestimmung des Wassers,
3. Bestimmung der freien Säure,
4. Bestimmung und Untersuchung der Asche,
5. Bestimmung des direkt reduzierenden Zuckers,
6. Bestimmung der Saccharose,
7. Messung der Drehung des polarisierten Lichtes,
8. Prüfung auf künstlichen Invertzucker,
9. Prüfung auf Stärkezucker, Stärkesirup, Dextrin,
10. Prüfung auf Teerfarbstoffe,
11. Prüfung auf diastatische Fermente.

Außerdem sind unter Umständen auszuführen:

12. Bestimmung des Stickstoffes,
13. mikroskopische Prüfung.

Alle diese Untersuchungen können wohl, besonders bei geeigneter Kombination mehrerer verdächtiger Ergebnisse, stärksten Verdacht begründen, zuweilen auch — bei besonders starken und plump ausgeführten Fälschungen, — diese mit Sicherheit nachweisen — bei feineren und nur einigermaßen raffiniert ausgeführten Fälschungen ist aber mit Hilfe dieser Untersuchungen ein exakter Beweis nicht zu liefern.

Außer den im Entwurf angeführten Bestimmungen und qualitativen Proben werden noch angewandt:

1. Die Leysche Reaktion, die auf dem Eiweißgehalt des Naturhonigs beruht und ziemlich unzuverlässig ist. [120])

2. Die biologische Eiweißdifferenzierung nach Thöni [121]), die nach dem schweizerischen Lebensmittelbuch „stets auszuführen ist, wenn ein Honig beanstandet werden soll“. Sie ist eine verhältnismäßig zuverlässige Prüfung [122]), hat aber den großen Nachteil,

---

[118]) Herausgeg. vom Kaiserl. Gesundheitsamt, Berlin. J. Springer Verlag. 1912. Heft 1: Honig.

[119]) „Handb. d. b. A.“ von E. Abderhalden. Abt. IV, Lief. 107: „Nahrungs- u. Genußm.-Unt.“, Kapitel „Honig“. Urban & Schwarzenberg, Berlin 1923.

[120]) Browne, Ztschr. f. Zuck.-Ind. 1908, 58, 751.

[121]) Mitt. aus d. schweiz. Ges.-Amt, 1911, II, 80, u. 1912, III, 74; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 1913, 25, 490.

[122]) H. Kreis, Mitt. aus d. schweiz. Ges.-Amt, 1915, VI, 53.

daß sie das Antibienenhonigserum erfordert, das nicht überall und nicht ganz einfach herzustellen ist und sich nicht lange hält.[123]) Unbedingt zuverlässig ist auch diese Reaktion nicht.[124])

3. Die Feststellung des Glukosegehaltes nach der Methode von F. Auerbach und E. Bodländer[125]), die aber durch Zusatz von Stärkezucker, der sich überall auch in kleinen Mengen herstellen läßt, leicht unwirksam zu machen ist.

4. Das Zungenurteil eines Honigsachverständigen, das an Zuverlässigkeit den derzeitigen chemischen Methoden kaum nachsteht. Doch ermangelt auch diese Prüfung, abgesehen von der Objektivität des Urteils, der Exaktheit.

Von allen vorstehend erwähnten Methoden zur Erkennung von Honigfälschungen ist die Fiehesche Reaktion immer noch diejenige, welche am besten geeignet ist, zur Bekräftigung eines Verdachtes[126]), und welche auch bei Kombination mit anderen Analysen- und Prüfungsergebnissen, die auf Fälschung hinweisen, bei den derzeitigen Sachverständigenurteilen meist ausschlaggebend ist. Es soll daher im folgenden die Fiehesche Reaktion und ihre Entwickelung und bisherige Einschätzung kurz beschrieben werden.

Die Fiehesche Reaktion zum Nachweis von Zusätzen künstlichen Invertzuckers zu Naturhonig beschrieb Fiehe zuerst 1908.[127]) Er verrieb 1 g Honig mit Aether, filtrierte den Auszug und verdunstete ihn. Bei Befeuchten des völlig trockenen Rückstandes mit Resorcinsalzsäure (1 g Resorcin auf 100 g rauchende Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19) soll das Auftreten einer starken, erst orangeroten, später kirschrot und braunrot werdenden Färbung auf Anwesenheit von künstlichem Invertzucker hinweisen. In der Fassung des „Entwurfes" lautet die Vorschrift zur Ausführung der Fieheschen Reaktion folgendermaßen[128]):

„5 g Honig werden mit einem über Na aufbewahrten Aether im Mörser zerrieben, der ätherische Auszug wird in ein Porzellanschälchen abgegossen. Nach dem Verdunsten des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur wird der Rückstand mit einigen Tropfen einer frisch bereiteten oder unter Lichtabschluß aufbewahrten Lösung von 1 g Resorcin in 100 g Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 befeuchtet.

[123]) H. Kreis, l. c. — E. Spaeth (l. c. S. 1037).
[124]) E. Spaeth, l. c. S. 1038.
[125]) Ztschr. f. angew. Ch. **36**, 602 (1923) u. Ztschr. f. Unt. d. Nahr.- u. Genußm. 1924, März.
[126]) E. Spaeth, l. c. S. 1038.
[127]) Ztschr. f. Unt. d. Nahr.- u. Genußm. **16**, 75.
[128]) E. Spaeth, l. c. S. 1006.

Eine dabei auftretende starke, mindestens eine Stunde beständige kirschrote Färbung läßt auf Gegenwart von künstlichem Invertzucker schließen, während schwache, rasch verschwindende Orange- bis Rosafärbungen von einer Erhitzung des Honigs herrühren können.".

Bald nach Bekanntwerden der Fiehe schen Reaktion versuchte E. v. Raumer[129]), die Verbindung, die die Färbung hervorruft, aus Kunsthonig zu isolieren und zu identifizieren, was ihm aber nicht gelang. Doch konnte er zeigen, daß die betr. Verbindung kein Furfurol und keine Lävulinsäure ist. Da nun bekannt war, daß Fruktose im freien Zustand allmählich unter Wasserabspaltung in Oxymethylfurfurol übergeht, untersuchten W. Alberda van Ekenstein und Blanksma[130]) die Fiehe sche Reaktion daraufhin und fanden, daß die Färbung des Rückstandes mit Resorcinsalzsäure hervorgerufen wird durch das Oxymethylfurfurol, das von Lintner und Düll[131]) gefunden und von Kiermayer[132]) näher untersucht worden war. Bei dem Mangel an einer zuverlässigen Probe zur Erkennung künstlichen Invertzuckers im Honig wurde die bequeme Fiehe sche Reaktion sofort von der Nahrungsmittelchemie aufgegriffen und angewendet, und es erhob sich alsbald ein lebhafter Streit darum, ob die Fiehe sche Reaktion brauchbar sei oder nicht. Dieser Streit ist auch jetzt noch nicht zur Ruhe gekommen.

Das Hauptargument der Gegner der Fiehe schen Reaktion, die diese nicht als zuverlässiges, exaktes Beweismittel anerkennen, ist die Tatsache, daß reine Naturhonige, die erhitzt worden sind, großenteils infolge Bildung von Oxymethylfurfurol die Fiehe sche Reaktion geben, also Zusatz künstlichen Invertzuckers vortäuschen. Diesen Einwand hatten schon v. Ekenstein und Blanksma (l. c.) in ihrer Arbeit über „das Oxymethylfurfurol als Ursache einiger Farbreaktionen der Hexosen" erhoben.

Nun ist es im Honighandel vielfach — bei Auslandshonigen, die in großen Blechgefäßen importiert werden, stets — üblich, den Honig zu erwärmen. Das ist nötig, um ihn leichter in Gläser füllen zu können, um durch Mischung verschiedener Sorten ein besonders gutes Aroma zu erzielen, um der Vorliebe für flüssigen Honig bei den Konsumenten, die kandierten Honig im allgemeinen als verfälscht ansehen, Rechnung zu tragen, um ihn durch Filtration resp. Abschöpfen zu reinigen, und bei vielen ausländischen Wildhonigen, die durch Ausschmelzen erhalten

[129]) Ztschr. f. Unt. d. Nahr.- u. Genußm. 1909, **17**, 115.
[130]) Ch. Weekbl. 1909, Nr. 14.
[131]) Ch.-Ztg. 1895, 216.
[132]) ibid. S. 1003.

werden, auch schon bei der Gewinnung. Die Honige werden dabei je nach der Konsistenz, die auch von der Jahreszeit abhängig ist, auf 65 bis 100° erhitzt — beim Ausschmelzen sogar noch höher.

Es sind nun zahlreiche Versuche über die Wirkung der Erwärmung von Naturhonigen auf den Ausfall der Fiehe-schen Reaktion angestellt worden. Dabei fanden u. a. Drawe[133]), Nyman und Wichmann[134]), H. Lührig[135]), Voermann[136]), H. Kreis[137]), F. F. Werner[138]), K. Braungad[139]) und M. Klassert[140]) bei 1—6 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade schwachen bis starken Ausfall der Fiehe schen Reaktion. Längeres (18 stdg.) Stehen bei niedrigerer Temperatur (60—50°) kann nach O. Lüning[141]) ebenfalls positive Reaktion bewirken. Bei Erhitzen über 100° verstärkt sich natürlich die Färbung, es tritt aber bald (durch Karamelisierung etc.) starke Beeinträchtigung des Genußwertes der Honige ein, wie Versuche von Muttelet[142]), Neuhoff[143]), F. Riechen[144]), Witte[145]) und Voermann (l. c.) zeigen. Keine Fiehesche Reaktion nach Erhitzen von Naturhonigen auf 70—100° fanden Behre[146]), Utz[147]), E. Baier[148]), Muttelet (l. c.), Neuhoff (l. c.), F. Fiehe und P. Stegmüller[149]) und Sidney F. Sherwood[150]).

Eine Reihe weiterer Nachteile folgert daraus, daß die Fiehesche Reaktion eine Farbenreaktion ist, und die Färbung nicht sehr beständig ist.

So gingen besonders im Anfang die Ansichten darüber, was als positiver Ausfall der Fiehe schen Reaktion anzusehen sei, sehr

[133]) Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**, 352 (1908).
[134]) Pharm. Zentralh. 1910, **51**, 815.
[135]) Pharm. Zentralh. 1909, **50**, 355.
[136]) Ztschr. f. öffentl. Ch. 1911, **17**, 461.
[137]) Mitt. a. d. schweiz. Ges.-Amt 1915, VI, 53.
[138]) Apoth.-Ztg. **23**, 841.
[139]) Pharm. Ztg. **54**, 16.
[140]) Ztschr. f. Unt. d. Nahr.- u. Genußm. **17**, 126.
[141]) ibid. **29**, 118.
[142]) Ann. des Falsificat. 1910, III, 503, u. Ann. chim. analyt. 1911, **16**, 294.
[143]) Unt.-Amt Dortmund 1911, Ref. i. Ztschr. f. Unt. **25**, 75.
[144]) Ztschr. f. Unt. d. Nahr.- u. Genußm. **21**, 216.
[145]) Ebenda **21**, 395. — Ztschr. f. öffentl. Ch. 1911, **17**, 461.
[146]) Ber. Unt.-Amt Chemnitz, Ref.: Z. f. Unt. **20**, 597.
[147]) Ztschr. f. angew. Ch. **21**, 2315.
[148]) E. Baier, Jahresber. d. Utn.-Amt d. ldw. Kammer Brandenburg. Ref. i. Z. f. Unt. **19**, 348 (auch bei 5 Min. langem Erhitzen nicht!).
[149]) Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amt 1912, **40**, 336.
[150]) J. of the Assoc. of Off. Agr. Chemists **7**, 345 (1924).

auseinander (s. a. E. v. Raumer[151]), E. Baier[151]), Witte[151]), Neuhoff[151]) u. a.). Die einen meinten, die Färbung müsse 30 Stunden beständig sein (Neuhoff l. c.), andere legten gar keinen Wert auf die Beständigkeit (H. Lührig[151]) u. a.). Auch die Ansichten über die Farbintensität, die erforderlich sei, sowie darüber, wie schnell sie erreicht werden müsse, waren sehr geteilt. Spaeth[152]) sagt: „Kennzeichnend für eine positive Reaktion sind das Eintreten einer dunkelkirschroten Farbe, der bläuliche Ton der Rotfärbung wie der der Karbol-Fuchsinlösung und die Beständigkeit der Färbung mindestens eine Stunde lang)". S. F. Sherwood (l. c.) sieht die Reaktion nur dann als positiv an, wenn sofort kirschrote Färbung auftritt; Färbungen die erst während des Stehens auftreten, bleiben unberücksichtigt.

Daß aber alle Vereinbarungen bei einer rein qualitativen Farbreaktion, die immer subjektiver Beurteilung Spielraum läßt, unzureichend sind, zeigt die Tatsache, daß die Sachverständigenurteile auch heute noch weit auseinander gehen.

Auch die Unbeständigkeit der Färbung, die es unmöglich macht, dem Richter den Beweis der Fälschung vor Augen zu führen, wie das z. B. bei der Marshschen Arsenprobe möglich ist, ist ein Nachteil der Fiheschen Reaktion.

Endlich ist noch die Empfindlichkeit der Fiheschen Reaktion nicht so groß, als daß nicht beträchtliche Fälschungen ihr entgehen könnten. Dieses zeigten u. a. Witte (l. c.) und M. Nymann und H. Wichmann (l. c.).

Daß einige Arten künstlich hergestellter Invertzucker die Fihesche Reaktion nicht geben, — so der mit Hilfe von Fermenten hergestellte Invertzuckersirup (A. Reinsch[153]), Witte[154]), J. Fiehe[155]), K. Keiser[156]), der kalt hergestellte Invertzucker (Witte l. c.) und der mit Hilfe organischer Säuren, wie Weinsäure (Litterscheid und Brust[157]), Utz[154]) vorsichtig bereitete Invertzucker — ist vorläufig nicht wesentlich, da der nach vorstehendem Verfahren hergestellte Invertzucker für eine lukrative Verfälschung zu teuer sein würde, oder aber im Handel nicht zu haben ist (s. a. obige Literaturangaben).

Zur Verbesserung der Fiheschen Reaktion sind die verschiedensten Vorschläge gemacht worden.

---

[151]) l. c.
[152]) l. c. S. 1009.
[153]) Ber. chem. Unt.-Amt Altona 1909, 25.
[154]) l. c.
[155]) Ch.-Ztg. 1908, **32**, 1045.
[156]) Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amt **30**, 637.
[157]) Ber. Unt.-Amt Hamm 1913; Ref. i. Z. f. Unt. **30**, 471.

So wurde bald vorgeschlagen, statt 37%iger Salzsäure nur 25%ige Säure zur Ausführung der Probe zu nehmen, um die Möglichkeit des positiven Ausfalles der Reaktion bei erhitzten Honigen zumindest zu verringern (E. v. Raumer[158])). Diese Reaktion ist seitdem unter dem Namen „Abgeänderte Fiehesche Reaktion" verschiedentlich angewandt, u. a. von Neuhoff (l. c.), H. Nyman und H. Wichmann (l. c.), H. Lührig (l. c.) bestreitet allerdings einen prinzipiellen Unterschied in der Intensität der Färbung bei Verwendung von 38- resp. 25%iger Säure.

Da fertig bereitete Resorcinsalzsäure leicht verdirbt (G. Bruhns[159]), A. Besson[160]), wurde ferner vorgeschlagen, beim Verreiben des Honigs mit Aether gleichzeitig einige Tropfen ätherischer Resorcinlösung hinzuzusetzen. Die Salzsäure wird dann erst nach dem Verdunsten des Aethers hinzugefügt. Ein merklicher Unterschied zwischen dieser und der alten Ausführung der Reaktion hinsichtlich der erhaltenen Farbstärke ist nicht vorhanden (A. Besson l. c.).

Daß die Art und Weise, wie der Aetherextrakt eingedunstet wird, bei der großen Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit des Oxymethylfurfurols ebenfalls von Wichtigkeit ist, und das Eindampfen ganz allmählich und vorsichtig zu erfolgen hat, wurde ebenfalls bald gezeigt, so von E. v. Raumer (l. c.) und H. Lührig (l. c.).

Zur Kontrolle der Fieheschen Reaktion wurden Leerversuche mit den angewandten Reagentien vorgeschlagen, so nach Bruhns (l. c.) Prüfung des Resorcins mit Salzsäure und zerriebener Saccharose, sowie Kontrollversuche mit Mischungen von Naturhonig mit verschiedenen prozentualen Mengen künstlichen Invertzuckers, um in zweifelhaften Fällen sofort zu erkennen, ob scheinbarer oder wirklicher positiver Ausfall der Fieheschen Reaktion vorliegt (H. Kreis[161]).

Witte (l. c.) wies darauf hin, daß einige Tropfen Resorcinsalzsäure schon für sich allein beim Stehen nach 24 Stunden schwach blauviolette Färbung geben.

Eine Vereinfachung der Fieheschen Reaktion gibt Bruhns[162]) an: „In den ca. 20 Vertiefungen einer sog. „Tüpfelplatte" aus Porzellan werden je einige Kriställchen Resorcin (3—5 mg) mit einem Tröpfchen Honig verrieben. Man bildet eine kleine Vertiefung in der Mitte dieses Gemisches und tröpfelt etwas rauchende Salzsäure

[158]) Ztschr. f. Unt. 1910, **20**, 583.
[159]) Centralbl. f. d. Zuck.-Ind. 1921, **29**, 834.
[160]) Mitt. a. d. schweiz. Ges.-Amt 1913, **4**, 216; Ref. i. Ztschr. f. Unt. **29**, 98.
[161]) Mitt. a. d. schweiz. Ges.-Amt 1915, VI, 53.
[162]) l. c.

hinein. Sofortige lebhafte gelbrote Färbung, die nach fünf Minuten in kirschrot übergegangen ist (besonders an den Berührungsflächen), zeigt Gegenwart von Invertzucker an — zumal, wenn sich beim langsamen Durchrühren der Masse die Rötung noch verstärkt. Diese Färbungen sind aber infolge allmählicher Zerstörung des gesamten Zuckers nur einige Stunden haltbar.

Eine andere, schnell und bequem ausführbare Methode zur Ausführung der Fieheschen Reaktion gab Hartmann[163]). Er empfahl — besonders für ambulante Tätigkeit — 0,5—1 g des in flachen Porzellanschälchen ausgestrichenen Honigs mit ca. 2 Tropfen frischer Resorcinsalzsäure (1%ige Lösung in 38%iger Salzsäure) zu verreiben. Es tritt dann, genau wie bei der Fieheschen Reaktion, sofort die charakteristische kirschrote Färbung auf. Natürlich ist diese Probe wie die von Bruhns (s. o.) nur als augenblickliche Vorprobe zu verwenden, da die Wirkung der scharfen Salzsäure die Reaktion infolge Bildung von Oxymethylfurfurol aus Saccharose resp. Lävulose allmählich in jedem Falle positiv macht.

Schließlich sind noch verschiedene Farbreaktionen empfohlen worden, die die Fieheesche Reaktion zum Nachweis künstlichen Invertzuckers ersetzen sollen.

So die Probe mit Anilinacetat nach Brown[164]), bei der 15 ccm einer 50%igen Honiglösung mit 1—2 ccm einer Mischung von 5 ccm Anilin, 5 ccm Wasser und 2 ccm Eisessig überschichtet bei der Anwesenheit von künstlichem Invertzucker einen roten Ring geben. K. Quantin[165]) vermischt zur Ausführung der Probe den an der Luft verdunsteten Aetherextrakt mit 2—3 Tropfen Eisessig und 2 Tropfen farblosen Anilins. Die Empfindlichkeit der Brownschen Proben ist aber geringer als die der Fieheschen Reaktion (Voermann[166])).

Das gleiche ist nach Voermann (l. c.) mit der Reaktion von Jägerschmidt der Fall. Nach der Vorschrift Jägerschmidts[167]) wird Honig mit Aceton in einer Porzellanschale verrieben und die erhaltene Lösung im Reagenzglas mit reiner konzentrierter Salzsäure versetzt. Violettrote bis karmoisinrote Färbung zeigt Anwesenheit von künstlichem Invertzucker an. Das Aceton muß vollkommen rein sein.

---

[163]) Z. f. Unt. **21**, 375.
[164]) Ztschr. f. Zuck.-Ind. 1908, **45**, 751.
[165]) Annal. chim. analyt. 1910, **15**, 299; Ref. i. Z. f. Unt. **23**, 110.
[166]) Ref. i. Z. f. Unt. d. Nahr.- u. Genußm. **22**, 371.
[167]) Z. f. Unt. d. Nahr.- u. Genußm. 1909, **17**, 114, 671.

Die Vorschrift Feders[168]) läßt 5 g Honig in Porzellanschälchen mit $2^1/_2$ ccm frisch bereiteter Anilinchloridlösung (100 ccm Anilin auf 30 ccm 25%iger Salzsäure) verreiben, bis die Masse homogen ist. Himbeer-kirschrote Färbung während des Verreibens weist auf künstlichen Invertzucker hin. Die Färbung ist nicht beständig.

Die Reaktion von Armani und Barboni[169]), die Zusatz künstlichen Invertzuckers erkennen will an der Gelbfärbung, die entsteht, wenn man Honiglösung mit gesättigter Lösung von Benzidin in Essigsäure versetzt, hält René Ledent[170]) für ungeeignet, da die in den meisten Honigen vorhandenen Nitrate die gleiche Färbung verursachen.

F. M. Litterscheid[171]) empfiehlt den Nachweis von künstlichem Invertzucker mittels β-Naphthol. 10—20 g Honig werden 2 mal mit je 10 ccm Aether, in dem ein Kristallblättchen β-Naphthol gelöst worden ist, extrahiert und nach freiwilliger Verdunstung des Aethers an lichtgeschütztem Ort werden zu dem Rückstand 4—5 ccm reiner 88—99%iger Schwefelsäure gegeben, die man einmal über den ganzen Rückstand hinwegfließen läßt. Bei Anwesenheit von technischem Invertzucker treten dann während und nach einer halben Stunde bordeauxrote bis blauviolette Verfärbungen auf. Die Reaktion soll — besonders in zweifelhaften Fällen — die Fiehesche Reaktion unterstützen, weshalb auch Schenk[172]) sie in Parallelversuchen gleichzeitig mit der Fieheschen Reaktion ausführt.

Litterscheid gibt später[173]) eine andere Ausführung der beiden Reaktionen nebeneinander an; wobei er — im Gegensatz zu der vereinfachten Fieheschen Reaktion nach Bruhns (s. o.) — die Saccharose oder andere mit rauchender Salzsäure reagierende Stoffe ausscheiden will. Er verreibt dazu 5 g Honig mit ca. 5 ccm trockenem Aether ca. 15—20 Sekunden und gießt den Aether sofort in ein Reagenzglas ab. Ebenso bereitet er einen zweiten Auszug. Zu dem einen Auszug gibt er dann 0,01 g Resorcin, zu dem anderen ebensoviel β-Naphthol. Nach deren Lösung unterschichtet er erstere Lösung mit rauchender Salzsäure, letztere mit 88—90%iger reiner Schwefelsäure — verfährt also ähnlich, wie auch schon Fiehe[174]) gearbeitet

[168]) Ebenda **22**, 412.
[169]) Ch.-Ztg. 1911, **35**, 383.
[170]) Bull. soc. chim. Belg. 1914, **28**, 73; Ref. i. Z. f. Unt. **35**, 247.
[171]) Ch.-Ztg. 1913, **37**, 321.
[172]) Apoth.-Ztg. 1913, **28**, 869.
[173]) Ztschr. f. Unt. **42**, 88.
[174]) Ch.-Ztg. 1908, **32**, 1045.

hatte. Die Gläser werden dann gut verschlossen zur Beobachtung des Farbenringes $^1/_4$ Stunde hingestellt. Bei positivem Ausfall bildet die β-Naphthollösung dann einen sich verstärkenden dunkelkirschroten oder violetten Ring und bald noch einen mehr blauen darunter. Die Reagenzien werden zuvor im Leerversuch geprüft.

Eine analoge Prüfung mit α-Naphtholschwefelsäure (Reaktion von Molisch-Udranszky[175]) haben Alberda van Ekenstein und Blanksma in ihrer Arbeit (l. c.) mit gleichem Ergebnis ausgeführt.

Als letzte Probe ist noch die Reaktion mit Sesamöl zu erwähnen.[176]) Wird nach v. Raumer der in Wasser oder Salzsäure gelöste Aetherrückstand zu einer Mischung von Sesamöl und konzentrierter Salzsäure gefügt, so entsteht sofort eine starke Rotfärbung, wie bei der Baudouinschen Reaktion auf Sesamöl mittels Saccharose und konzentrierter Salzsäure.[177])

Von allen diesen vorgeschlagenen Ersatzreaktionen hat aber keine die Fiehesche Reaktion bisher verdrängen können, sie ist nach wie vor die in den Nahrungsmitteluntersuchungsämtern beliebteste und gebräuchlichste Methode, um Aufschluß über die Anwesenheit künstlichen Invertzuckers zu erhalten. Wenn wir auch zur Zeit kein besseres Mittel als die Fiehesche Reaktion zur Erkennung künstlichen Invertzuckers haben, so ist sie doch — trotz der oben erwähnten kleinen Verbesserungen — immer noch sehr unzulänglich.

Das ist eine um so empfindlichere Lücke, als der Honig ein Nahrungsmittel ist, das in beträchtlichen Mengen konsumiert wird, — so wurden in Deutschland vor dem Kriege jährlich 20 000 t Naturhonig im Werte von M. 11 000 000 erzeugt[178]), wozu noch beträchtliche Mengen importierter Auslandshonige im Werte von ca. M. $2^1/_2$ Millionen[179]) hinzukommen.

2. *Praktischer Teil.*

a) Untersuchungen über die Fiehesche Reaktion als Fleckprobe.

1. Einfluß der Salzsäurekonzentration.

Um den Einfluß der Salzsäurekonzentration festzustellen, wurde die Resorcinprobe unter sonst völlig gleichen Bedingungen mit Lösungen von 1% Resorcin in verschieden starker Salzsäure ausgeführt.

---

[175]) Mon.-H. f. Ch. 1886, **12**, 358.

[176]) Alberda v. Ekenstein u. J. Blanksma, l. c., u. E. v. Raumer, Z. f. Unt. **17**, 115.

[177]) Benedikt, Analyse der Fette, III. Aufl., S. 474.

[178]) K. Braungad, Pharm. Ztg. 1909, **54**, 16/17.

[179]) Statist. Jahrb. 1914, S. 363.

Es wurde dazu auf einem Porzellanteller 1 ccm ca. 1%iger Lösung von Oxymethylfurfurol in Essigester gleichmäßig verteilt und ganz allmählich bei gelinder Wärme (25°) bis zur Trockenheit eingedunstet. Durch schmale Klebstreifen wurde der Teller in Felder eingeteilt. Um Täuschungen durch etwaige Ungleichmäßigkeit in der Stärke des hinterbliebenen Rückstandes zu vermeiden, wurde jeder Versuch in zwei an verschiedenen Stellen gelegenen Feldern ausgeführt, indem je 1 Tropfen Resorcinsalzsäure von der betreffenden Stärke in diese Fächer getropft wurde.

Die Zeiten bis zum ersten und bis zum vollständigen Auftreten der Färbungen zeigt Tabelle I.

Tabelle I.

Nr.	Stärke d. Salzsäure in Volumprozent %	Zeit bis zur beginnenden Rötung der Tropfenränder	Zeit bis zur vollständigen Färbung des Tropfens [181]
1	38	sofort	sofort
2	25	„	1 Minute
3	16,6	1 Minute	3 „
4	12,5	2 „	10 „
5	8,3	3 „	12 „
6	6,25	5 „	16 „
7	5	6 „	20 „
8	2,5	7 „	25 „
9	1,25	8 „	30 „
10	—	—	—

Wie Tabelle I beweist, ist die Zeitdauer, die bis zum Beginn der Färbung jeweils verstreicht, proportional der Konzentration der verwendeten Salzsäure. Diese richtet sich, wie die analogen Versuche für die Ausführung der Fieheschen Reaktion in Lösung [180]) beweisen, andererseits noch nach der Oxymethylfurfurolmenge, so daß also die Zeitdauer bis zum Auftreten der Färbung bei einer bestimmten Säurekonzentration zu einer Art kolorimetrischen Methode auszuarbeiten wäre, die allerdings auf große Vollkommenheit keinen Anspruch erheben könnte.

2. Einfluß der Temperatur auf die Beständigkeit der Färbung.

In kleinen Porzellanschalen wurde nach Verdunsten von 2 Tropfen 1%iger Oxymethylfurfurol-Essigesterlösung durch Eintröpfeln von Resorcinsalzsäure (1% Resorcin in Salzsäure vom spez. Gew. 1,19) die

[180]) S. S. 67.

[181]) Die Intensität der maximalen Färbung nimmt ab von Tiefkirschrot bis Hellkirschrot.

Fiehesche Reaktion ganz gleichmäßig ausgeführt. Die Schalen wurden dann bei verschiedenen Temperaturen bedeckt stehen gelassen. Die Farbänderungen zeigt Tabelle II.

Tabelle II.

Zeitpunkt	bei 0°	bei 15°	bei 30°
bei Ausführung der Reaktion	kirschrot	kirschrot	kirschrot
nach 24 Stunden	Rand stellenw. bronzefarben schimmernd, sonst unveränd.	Mitte stumpf-karminrot, Rand rotbraun, stellenw. schwarz mit stahl- und bronzeartigem Schimmer	Mitte schmutzig-karminrot, Rand bronzefarbig und stahlblau schillernd, stellenweise schwarz
nach 48 Stunden	unverändert	Verfärbung noch etwas intensiver geworden	Verfärbung noch etwas intensiver geworden
nach 4 Tagen	„	unverändert	unverändert
nach 14 Tagen	„	„	„
nach 4 Wochen	„	„	„

Mit steigender Temperatur nimmt also die nachträgliche Veränderung der anfänglichen Färbung zu. Besonders starken Einfluß hat die Temperatur gleich nach Ausführung der Reaktion, d. h. also, solange die Salzsäure noch nicht verdunstet ist.

3. Einfluß des Lichtes.

Um zu untersuchen, ob etwa auch das Licht bei der Farbänderung mitwirkt, wurden in 4 Schälchen je 2 Tropfen 1%iger Oxymethylfurfurol-Essigesterlösung mit 2 Tropfen 1%iger Resorcinätherlösung verdunstet und der Rückstand mit einem Tropfen 25%iger Salzsäure befeuchtet. Zwei dieser Schälchen wurden doppelt in schwarzes Papier eingewickelt im Schrank bei 15° aufbewahrt, zwei bei gleicher Temperatur am Fenster dem Einfluß des Lichtes ausgesetzt (Tabelle III).

Tabelle III.

Zeitpunkt	Bei Aufbewahrung im Dunklen	Bei Aufbewahrung am Licht
Nach 2 Tagen	unverändert	Färbung stark zurückgegangen
„ 6 „	„	rotbraun bis dunkelbraun
„ 10 „	blaurot bis braunrot	gelbbraun bis braunrot
„ 8 Wochen	silbergrau bis gelbrot	„ „ „

4. Ausführung der Fleckprobe mit konzentrierter Salpetersäure.

a) Versuch: auf einem Uhrgläschen wurde 1 Tropfen 1%iger Oxymethylfurfurol-Essigesterlösung und 1 Tropfen 1%iger Resorcinätherlösung eingedunstet und mit einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure (65%ig) befeuchtet. Es trat sofort Rotfärbung auf, die am Rande besonders stark war und dort bald eine dunkelrote, gelappte Kruste bildete. Nach 4- sowie 10tägigem Stehen bei 15° am Licht war die Färbung noch unverändert.

b) Kontrollversuch: 1 Tropfen Essigester und 1 Tropfen 1%iger Resorcinätherlösung, wie oben eingedunstet und mit Salpetersäure behandelt, gaben nach einiger Zeit nur schwache Rosafärbung ohne irgendwelche Bildung einer Farbkruste. 2 Tropfen einer 1%igen, wässerigen Resorcinlösung gaben nach 24stündigem Stehen bei 0° keinerlei Färbung, beim Stehen bei 15° wurden sie nur hell-braungelb. Eine Probe eines Gemisches einer wässerigen Resorcinlösung mit Oxymethylfurfurollösung verhielt sich ebenso. Die Ausführung der Fiheschen Reaktion mit konzentrierter Salpetersäure an Stelle der Salzsäure hat also den Vorteil, daß die erhaltene Farbreaktion beständiger ist, außerdem wirkt sie vermutlich in geringerem Maße oxymethylfurfurolbildend auf die Verunreinigungen des Aetherauszuges (Lävulose etc.) ein, da sie ja weniger stark wasserentziehend wirkt als konzentrierte Salzsäure.

β) Untersuchungen über die Fiehesche Reaktion bei Ausführung in Lösung.

Die Fiehesche Reaktion ist bisher stets nur als Fleckprobe nach Eindunsten des Aetherextraktes zur Trockne ausgeführt worden. Da das die Reaktion hervorrufende Oxymethylfurfurol in Wasser löslich ist, mußte es auch möglich sein, die Reaktion in salzsaurer Lösung auszuführen. Entsprechende Versuche bestätigten dieses, und legten auch ihrerseits wieder eine quantitative Ausgestaltung der Fiheschen Reaktion nahe.

Versuche.

1. Beständigkeit der Färbung:

a) Am Licht und bei Luftzutritt: Durch Zusatz von ca. 3 ccm konzentrierter Salzsäure sowohl wie auch 16%iger Säure zu zwei Tropfen 1%iger Oxymethylfurfurol-Essigesterlösung und zwei Tropfen 1%iger Resorcinätherlösung wurden im Reagenzglas verschiedene Proben bereitet und unverstöpselt am Licht bei 15° C stehen gelassen. Dann trat

1. bei Einwirkung konzentrierter Salzsäure allmählich Abscheidung eines dunkelroten Niederschlages und hellbraune Färbung der überstehenden Flüssigkeit ein, in welchem Zustande die Probe noch nach 20 Tagen war;
2. bei Anwendung 16 %iger Salzsäure trat ebenfalls Abscheidung eines Niederschlages ein, jedoch in geringerem Maße. Die überstehende Flüssigkeit war kirschrot gefärbt. Dieser Zustand war nach 14 Tagen noch unverändert.

Der Farbton wurde in beiden Fällen allmählich gelblicher, nach ca. 4 Wochen waren auch die fein suspendierten Teilchen des Niederschlages abgesetzt und die überstehende Flüssigkeit klar und gelb geworden (die gelbe Farbe rührt vorwiegend vom Resorcin her).

b) Bei Luftabschluß: 10 Tropfen $1^1/_2$ %iger Oxymethylfurfurol-Essigesterlösung, ebenso viel 1 %iger Resorcinätherlösung und ca. 15 ccm 25 %iger Salzsäure wurden in ein passendes Reagenzglas bis zum Ueberlaufen eingefüllt, und das Glas dann mit einem Korken fest zugestöpselt. Diese Probe wurde bei 12° am Licht aufbewahrt. Sie schied allmählich eine 3 mm hohe Schicht dunkelroten Niederschlages ab, während sich die überstehende Flüssigkeit hellkirschrot (mit leicht gelblichem Ton) färbte. Nach 14 Tagen war die Färbung noch unverändert, ging dann allmählich wie bei a 1) in gelb über.

c) Bei Lichtabschluß: Eine gleiche Probe wie bei b wurde unverstöpselt und in schwarzes Papier eingewickelt bei 15° in einer braunen Flasche im Schrank aufbewahrt. Nach 14 Tagen hatte sich ein Niederschlag abgesetzt und die überstehende Flüssigkeit kirschrot gefärbt. Das weitere Verhalten war das gleiche wie bei b.

d) Bei Licht- und Luftabschluß: Eine gleiche Probe wie bei b wurde luftdicht verstöpselt in schwarzes Papier gewickelt bei 15° in einer braunen Flasche im Schrank aufbewahrt. Das Verhalten der Lösung war das gleiche wie bei b.

Aus den Versuchen a—d geht hervor, daß die Ausführung der Fiehe schen Reaktion in Lösung den Vorteil hat, daß ein haltbarerer Niederschlag resp. Rotfärbung erhalten wird, und daß die Beständigkeit an Luft und Licht kaum geringer ist als bei Fernhaltung dieser Einflüsse.

2. Einfluß der Säurekonzentration.

In verschiedenen Reagenzgläsern von möglichst gleicher Weite wurden je 5 Tropfen einer 1 %igen Oxymethylfurfurol-Essigesterlösung mit 5 Tropfen 1 %iger Resorcinätherlösung vermischt, mit 2 ccm Salzsäure verschiedener Konzentration versetzt und nach Umschütteln sich selbst überlassen. Die Temperatur im Raume betrug 15°. Tabelle I.

Tabelle I.

Nr.	Prozentgehalt der Säure	Rötung nach Minuten	Rosafärbg.[182]) nach Minuten	Kirschrot nach Minuten	Trübung nach Minuten	Aussehen nach 5 Tagen
1	38	¼	—	2	4	dunkelroter Niederschl., Flüssigk. hellbraun
2	25	½	—	3	7	dito, aber überstehende Flüssigk. kirschrot
3	19	1	4	40	50	weniger Niederschlag, Flüssigkeit kirschrot
4	12½	2	7	90	120	„ „ „ „
5	9½	4	10	110	?	Niederschlagsmenge weiter abnehmend, überstehende Flüssigkeit kirschrot
6	6	12	25	150	?	
7	4,75	20	50	180	?	
8	2⅜	110	160	—	—	kein Niederschlag, Flüssigk. hell weinrot
9	1	170	?	—	—	dito, nur noch heller gefärbt

Die Dauer bis zum Auftreten der maximalen Färbung nimmt also wie bei der Fleckprobe mit der Konzentration der Säure stark ab, die endgültige Färbung aber bis zu ganz starker Verdünnung (2%ige Säure) nur wenig. Selbst bei 1%iger Säure ist nach Verlauf einiger Stunden noch deutlich Rotfärbung wahrnehmbar.

3. Einfluß der Oxymethylfurfurolmenge.

Zu einem Gemisch von 3 ccm 25%iger Salzsäure und einem Tropfen 1%iger Resorcinätherlösung wurde in Reagenzgläsern von möglichst gleicher Weite je ein Tropfen verschieden konzentrierter Lösungen von Oxymethylfurfurol in Essigester zugesetzt und aus dem Volumen mehrerer Tropfen und dem bekannten Prozentgehalt der Lösungen die ungefähre Menge zugesetzten Oxymethylfurfurols berechnet. Tabelle II.

Tabelle II.

Nr.	Oxymethyl-furfurol mg	Rötung nach Minuten	Färbung nach 30 Min.	Färbung nach 24 Std.	Färbung nach 3 Tagen	Färbung nach 10 Tagen
1	0,2	1	hellweinrot	kirschrot	unverändert	Unterschiede zwischen den einzelnen Stufen schwächer geworden, aber noch deutlich. Sonst unverändert.
2	0,1	2	rosa		„	
3	0,76	3			„	
4	0,05	3			„	
5	0,025	4			„	
6	0,02	5	ganz blaßrosa	hellrosa	„	
7	0,015	6	—		„	
8	0,01	7	—		„	
9	0,005	9	—		„	
10	0,0035	11	—	kaum merklicher roter Schimmer	„	

[182]) Unter „Rosa" ist hier und im folgenden stets ein Rosa mit bläulichem Ton verstanden.

Kontrollversuch: Ein Tropfen Essigester mit 1 Tropfen 1%iger Aetherlösung und 3 ccm konzentrierter Salzsäure gab auch nach mehrtägigem Stehen keinerlei Rotfärbung.

Wie Tabelle II zeigt, nimmt bei sonst gleichbleibender Handhabung der Reaktion die Intensität der Färbung proportional der Menge vorhandenen Oxymethylfurfurols ab, welche Tatsache ja auch zur Ausarbeitung der kolorimetrischen Bestimmungsmethode verwendet worden ist. 0,005 mg sind noch sicher zu erkennen.

4. Versuche mit Salpetersäure.

1. 3 Tropfen 1%iger Resorcinätherlösung und 3 Tropfen Oxymethylfurfurol-Essigesterlösung wurden zusammengefügt und mit 1 ccm konzentrierter Salpetersäure (65%ig) versetzt. Es trat sofort Gelbfärbung ein. die bald in Orangerot und Dunkelweinrot mit bräunlichem Stich überging. Nach ca. 6 Min. trat unter starker Wärmeentwickelung heftige Reaktion und Bildung brauner Gase (NO und NO_2) ein. Die Färbung nach der Reaktion war gelb.

2. Zur Kontrolle wurde der gleiche Versuch ohne Oxymethylfurfurol ausgeführt. Das Verhalten der Lösung war genau dasselbe.

3. Bei einer weiteren Versuchsreihe wurde, wie bei 1 je 1 ccm konzentrierter Salpetersäure zu den Lösungen gegeben. Von diesen Lösungen waren Nr. 1 und 2 wie bei I hergestellt worden, während Lösung III bei gleicher Zusammensetzung wie Nr. 1 und 2 vor Zusatz der Salpetersäure zur Trockenheit eingedunstet worden war, um die Wirkung des Aethers auszuschließen. (Tabelle III.)

Tabelle III.

Lösung Nr.	Färbung nach 2 Min.	Färbung nach 4 Min.	Färbung nach 15 Min.	Färbung nach 20 Min.	Färbung nach 24 Std.
1	orange	hellweinrot	weinrot	starke Gasentwicklung u. Erwärmung	gelb
2	hellgelb	weinrot	Entwicklg. v. NO u. NO_2 unt. Selbsterw.	gelb	„
3	weinrot	„	gelbrot	chromgelb	chromgelb

Die Salpetersäure ist also bei Ausführung der Fiehe schen Reaktion in Lösung zu verwenden, aber weniger gut als Salzsäure. Bei Anwesenheit von Aether ist sie nicht zu verwenden, da sie denselben oxydiert.

5. Versuche mit Schwefelsäure.

I. Versuche mit konzentrierter Schwefelsäure.

3 ccm konzentrierter Schwefelsäure (94%ig) mit 2 mg Resorcin (in Aetherlösung) vermischt wurden hinzugefügt zu

1. 2 mg Oxymethylfurfurol (in Essigesterlösung). Es trat sofort gelbrote Färbung ein, die bald in dunkelgelbrot überging.
2. 0,1 mg Oxymethylfurfurol: Die Lösung wurde sofort gelb und blieb so.

II. Versuch mit 23%iger Schwefelsäure.

Die Anordnung des Versuches war die gleiche wie bei I. Mit

1. 2 mg Oxymethylfurfurol trat bald rosa Färbung ein, die später in Kirschrot überging.
2. 0,1 mg Oxymethylfurfurol gaben erst nach längerem Stehen Rosafärbung, die sich nicht weiter verstärkte.

III. Versuch mit stark verdünnter Schwefelsäure.

Zu 2 mg Oxymethylfurfurol (in Essigester-Lösung) und 2 mg Resorcin (in Aetherlösung) wurden je 3 ccm Schwefelsäure verschiedener Konzentration gegeben. Die Färbungen zeigt Tabelle IV.

Tabelle IV.

Nr.	Säure-Konzentration %	Färbung nach 5 Min.	Färbung nach 3 Std.	Färbung nach 24 Std.	Färbung nach 3 Tagen
1	10	keine Färbung	kirschrot	dito	dito
2	8	„ „	hellrot	„	„
3	4	„ „	—	rosa	„
4	1	„ „	—	—	?[183])

Schwefelsäure bewirkt also weniger schnell Rotfärbung als Salzsäure, bei der z. B. 1%ige Säure schon nach 3 Stunden unter gleichen Bedingungen Rotfärbung hervorruft.

6. Versuche mit Sesamöl an Stelle des Resorcins.

Da Alberda v. Ekenstein und Blanksma (l. c.) angeben, daß die Baudouinsche Sesamölprobe ebenso empfindlich sei wie die Fiehesche Reaktion, wurden Versuche angestellt, um festzustellen, ob sie etwa empfindlicher oder bei gleicher Empfindlichkeit bequemer auszuführen sei.

Es wurden dazu zwei Versuche angestellt:

I. 1 ccm 25%iger Salzsäure und 1 ccm Sesamöl, gut durchgemischt, wurden zu 1 mg Oxymethylfurfurol (in Essigesterlösung) gegeben, und dann kräftig umgeschüttelt. Nach kurzer Zeit trat schwache Rotfärbung ein, die bald in hellrosa überging und sich nicht weiter veränderte.

II. Bei Ausführung des Versuches I mit 5%iger Salzsäure war nach mehreren Stunden noch keine Färbung wahrnehmbar, trotzdem verschiedentlich durchgeschüttelt wurde.

[183]) Schwach rötlich-gelber Schimmer.

Diese Versuche zeigen also, abweichend von der Ansicht von v. E. und B., daß die Empfindlichkeit der Sesamölprobe diejenige der Fiehe-schen Reaktion nicht erreicht, jedenfalls nicht bei Verwendung einer geringen Säurekonzentration. Denn letztere Reaktion gibt mit 5%iger Säure schon nach 16 Min.[184]) Rotfärbung.

7. Versuche mit α-Naphthol.

v. Ekenstein und Blanksma geben bei Versuchen mit α-Naphthol (Reaktion von Molisch und Udransky) an, daß diese empfindlicher sei, als die Fiehe sche Reaktion, da mit ihr noch 0,001 mg gegen 0,01 bei der Fiehe schen Reaktion nachweisbar seien. Es wurden daher

I. 0,02 mg Oxymethylfurfurol (in Essigesterlösung) mit 2 ccm konz. Schwefelsäure (94%ig) und 2 Tropfen 15%iger alkoholischer α-Naphtholl-lösung (nach der Vorschrift von A. van E. und B., l. c.) versetzt. Es trat sofort Rotfärbung ein, die bald in Rotviolett überging.

II. 0,02 mg Oxymethylfurfurol wurden wie oben mit α-Naphtholl-lösung versetzt und 2 ccm 12%iger Schwefelsäure zugefügt. Es fiel bei dieser starken Verdünnung, wie zu erwarten, das α-Naphthol aus, so daß überhaupt keine Reaktion eintrat.

Es ist also auch mit Hilfe der α-Naphtholreaktion nicht möglich, mit der Säurekonzentration noch tiefer herunterzukommen, als bei der Fiehe schen Reaktion, und so eine Umwandlung der Verunreinigungen des Aetherauszuges in Oxymethylfurfurol noch weiter zu vermindern.

γ) Versuche betr. Zusammenschmelzen von Oxymethylfurfurol und Resorcin.

Da anzunehmen war, daß die zur Bildung des Farbstoffes notwendige Wasserabspaltung statt durch Salzsäure auch durch trockenes Zusammenschmelzen zu erreichen sein würde, wurden in dieser Richtung Versuche unternommen.

I. Gleiche Mengen Oxymethylfurfurol und Resorcin (je 0,2 g) wurden innig gemischt im Porzellantiegel auf einem Asbestdrahtnetz, auf dem noch eine starke Asbestplatte lag, langsam auf 110° erwärmt. Das Gemisch schmolz bald und färbte sich erst gelb und nach einigen Minuten rotbraun, an den Rändern rot. Die innere Tiegelwandung war zartrosa gefärbt. (Flüchtigkeit des Oxymethylfurfurols.) Die Färbung ist auch nach dem Erkalten beständig.

II. Der Versuch I wurde dahin abgeändert, daß schnell und bis auf 150° erhitzt wurde, um den Verlust an Oxymethylfurfurol zu vermindern.

[184]) S. S. 67.

Es trat sofort Gelbfärbung ein, die bald in Rot überging. Nach 5 Minuten war ein schöner roter Lack, ähnlich geronnenem Blut, gebildet worden. Nach Abbrechen der Erhitzung blieb diese Färbung beständig.

III. Kontrollversuch: etwas Resorcin, für sich allein wie bei I behandelt, gab nur schwach rötlichgraue Färbung, die sich nach Erkalten nicht veränderte.

Da die Versuche I—III zeigten, daß Zusammenschmelzen die gleiche kondensierende Wirkung ausübt, wie Salzsäure, wurden weitere Versuche ausgeführt, die den Verhältnissen der Fiehe schen Reaktion angepaßt waren.

IV. Schmelzversuche mit Rohrzucker (Raffinade):

a) Je ein Viertel Resorcin und Raffinade, innig gemischt und wie bei I geschmolzen, gaben keine ausgesprochene Färbung (hellgrau mit ganz schwachem rötlichem Schimmer). Nach Zusatz von einigen Körnchen Oxymethylfurfurol, abermals 5 Minuten erhitzt, färbt sich die Schmelze rotbraun.

b) Bei gleicher Ausführung des Versuches wie bei a, aber unter Zusatz des Oxymethylfurfurols schon vor dem Erhitzen, trat bald schwache gelbrote Färbung ein, die sich verstärkte. Die Masse blieb nach Erkalten rötlichgelb und klar.

V. Schmelzversuch mit Fruktose (Lävulose von Schering). Ca. $^1/_4$ g Lävulose mit ebensoviel Resorcin gemischt gab beim Erhitzen Schaumbildung, färbte sich braungelb und später dunkelbraun. Ein Zusatz von etwas Oxymethylfurfurol und weiteres Erhitzen (5 Minuten) änderte die Farbe kaum, sondern ließ sie nur etwas dunkler werden.

Da im Aetherauszug aus einem Honig, der künstlichen Invertzucker enthält, die oben in relativ großen Mengen angewandten Beimengungen des Oxymethylfurfurols wohl nur in geringen Mengen vorhanden sein werden, ließe sich auch diese Art der Fiehe schen Reaktion ausführen — sie wird aber ebensowenig einen zuverlässigen Schluß auf Mengenverhältnisse gestatten wie die übliche Probe mit Salzsäure.

δ) Untersuchungen über das Verhalten der Lävulose bei Ausführung der Fieheschen Reaktion.

Wie schon mehrfach erwähnt, ist die Beständigkeit der Lävulose (d-Fruktose) gegenüber Mineralsäure gering, was ja auch der Grund für das Auftreten des Oxymethylfurfurols bei Kunsthonigen ist.

Nun enthält der natürliche Honig in seinem Invertzucker einen hohen Prozentsatz Lävulose, und wenn hiervon geringe Mengen bei der Extraktion mit wasserfreiem Aether gelöst werden, so besteht die Möglichkeit, daß die später zugegebene Salzsäure oxymethylfurfurolbildend

auf die Lävulose einwirkt und so zu Täuschungen führt, die entweder vollkommen sein können oder auch — bei Honigen, die an sich schon Oxymethylfurfurol enthalten — zu falschen Schlüssen über die Menge des jeweils enthaltenen Oxymethylfurfurols führen.

1. Versuche mit einer Lösung von Lävulose in Aether:[185])

Ca. 2 g Scheringsche Lävulose wurden mit ca. 5 ccm Aether im Reagenzglas 3 Minuten lang tüchtig durchgeschüttelt. Von der so bereiteten Lösung wurde je 1 ccm mit 5 Tropfen Resorcinätherlösung und 5 ccm Salzsäure verschiedener Konzentration versetzt. Tabelle I.

Tabelle I.

Nr.	Konzentration der Salzsäure %	Beginnende Rötung nach Minuten	Hellrosa nach Minuten	Rosa nach Stunden	Färbung nach 5 Tagen
1	37	2	5	24	unverändert
2	37	2	8	30	„
3	10	—	—	—	„
4	5	—	—	—	„

Konzentrierte Salzsäure wirkt also auf die im Aetherauszug befindliche Lävulose oxymethylfurfurolbildend ein, 10%ige Säure hingegen schon nicht mehr.

2. Kontrollversuch:

Zu je 1 ccm reinen Aethers wurden 5 Tropfen Resorcinätherlösung und 5 ccm konzentrierter Salzsäure gegeben. Nach 1 Stunde war noch keinerlei Färbung zu beobachten, nach 24 Stunden sowie 5 Tagen nur schwach gelblicher Schimmer. (Vom Resorcin herrührend.)

3. Versuche mit einer Lösung von Lävulose in Wasser.

2 g Scheringsche Lävulose wurden 10 Minuten lang mit 5 ccm destillierten Wasser geschüttelt. Von der so erhaltenen Lösung wurde je 1 ccm mit 5 Tropfen Resorcinätherlösung und 3 ccm Salzsäure verschiedener Konzentration versetzt. Dabei traten folgende Färbungen auf (Tabelle II).

Nahezu gesättigte Lösungen von Lävulose in Wasser, worin sie leicht löslich ist, geben also wie die Lösungen in Aether mit 10%iger Salzsäure keine nennenswerte Färbung mehr, so daß bei Verwendung

[185]) Wie später festgestellt wurde (s. S. 106), ist Scheringsche Lävulose durch Oxymethylfurfurol verunreinigt; jedoch ist dies in so geringem Maße der Fall, daß der Oxymethylfurfurol-Gehalt für das Ergebnis der folgenden Versuche nicht störend in Betracht kommt.

Tabelle II.

Nr.	Konzentr. der Säure %	Färbung nach 1 Min.	Färbung nach 5 Min.	Färbung nach 20 Min.	Färbung nach 24 Std.	Färbung nach 5 Tagen
1	37	begd. Rötung	hell-gelbrot	hell kirsch-rot, trübe	Niederschlag gebildet, Fl. braunrot	unverändert
2	25	—	schwach rosa m. gelbl. Stich	unver-ändert	Ndschl. weniger als Nr. 1, Flüssigkeit hell kirschrot	„
3	10	—	—	—	—	minimaler gelbl.-roter Schimmer
4	5	—	—	—	—	„

solcher Säure eine Beeinflussung des Ausfalls der Fiehe schen Reaktion durch Anwesenheit von Spuren Lävulose nicht in Frage kommt.

b) Bestimmung des Oxymethylfurfurolgehaltes in zuckerhaltigen Nahrungsmitteln, spez. Invertzuckern und Honigen.

1. Theoretischer Teil.

Witte[186]) gibt an einer Stelle Fingerzeige, in welcher Richtung Verbesserungen der Fiehe schen Reaktion wünschenswert wären. Er fordert:

1. Ausscheidung der störenden Stoffe,
2. genaue und zugleich günstigste Abmessungen von Substanz und Reagens,
3. möglichst quantitatives, evtl. kolorimetrisches Verfahren,
4. weitere Versuche über den Einfluß des Erhitzens mit gleichzeitiger Berücksichtigung der Diastaseprobe von Auzinger."

Wenn auch J. Gerum[187]) meint, daß eine quantitative Bestimmung auf kolometrischem Wege untunlich sei, da die Menge des entsprechenden Oxymethylfurfurols bei der Herstellung von Invertzucker je nach der angewandten Methode, Temperatur etc. verschieden sei, so daß keine sichere Beziehung zwischen der Menge des Oxymethylfurfurols und der Menge des zugesetzten Invertzuckers bestehe, so ist doch nicht gesagt, daß sich nicht durch eine quantitative Methode die Möglichkeit eines Zusatzes von künstlichem Invertzucker auf ein Minimum beschränken ließe, das durch die Maximalmenge des Oxymethylfurfurols gegeben ist, welche bei der Maximalerwärmung die bei sachgemäßer Behandlung normalen Honigs notwendig ist, entstehen kann. Darauf, daß der Einwand betr. solche

[186]) Ztschr. f. Unt. d. Nahr.- u. Genußm. **21**, 305.
[187]) Ztschr. f. Unt. d. Nahr- u. Genußm. **26**. 103.

Invertzuckerarten, die die Fiehesche Reaktion nicht geben, zur Zeit wenigstens nicht stichhaltig ist, ist schon oben hingewiesen worden.

Der Einwand von J. Gerum (l. c.), daß eine Identifizierung oder quantitative Bestimmung des Oxymethylfurfurols als irgend ein festes, leicht erhältliches Derivat, in der Praxis an der „äußerst geringen im Honig enthaltenen Menge des Oxymethylfurfurols" scheitern würde, war durch die Empfindlichkeit der ausgearbeiteten Bestimmungsmethoden schon sehr unwahrscheinlich gemacht, und wurde durch die ausgeführten Versuche vollständig entkräftet.

Eine Schwierigkeit stellte hingegen die Gewinnung eines Auszuges dar, der lediglich Oxymethylfurfurol ohne Beimengung anderer Zuckerarten enthielt. Doch gelang es auf Grund einer Reihe entsprechender Versuche, das Oxymethylfurfurol frei von den das Resultat fälschenden Beimengungen zu isolieren.

Es konnte so in den Extraktionen aus verschiedenen, zuckerhaltigen Nahrungsmitteln — und zwar einerseits Erzeugnissen der Zucker verarbeitenden Gewerbe, wie Invertzucker und Kunsthonig, und andererseits solchen, die in der Natur fertig vorkommen, wie Bienenhonig — des Oxymethylfurfurol zur Gewinnung eines Maßstabes für den absoluten Oxymethylfurfurolgehalt derselben quantitativ bestimmt werden. Dieses geschah zumeist auf titrimetrischem Wege, da er das bequemste Arbeiten, zumal bei Serienversuchen, gestattet.

Von einer Bestimmung des absoluten (totalen) Oxymethylfurfurolgehaltes der betreffenden Produkte wurde abgesehen, da eine erschöpfende Extraktion sehr umständlich und langwierig ist, da es ferner im allgemeinen genügt, den relativen Gehalt (im Verhältnis zu anderen Produkten) zu kennen, und weil schließlich auch das ungefähre Verhältnis der so gefundenen Oxymethylfurfurolmenge zur total vorhandenen durch eine einmalige Versuchsreihe ermittelt werden kann, wie es auch hier geschah.

Im Verlauf der Versuche zeigte sich, daß bisweilen geringe Schwankungen in den Volumina der aus den Invertzuckern und Honigen gewonnenen Auszüge eintraten, vermutlich infolge kleiner Verschiedenheiten in der Konsistenz der Substanzen. Es wurde daher versucht, die Probe in der Weise zu modifizieren, daß die Honige im Verhältnis 1 : 2 in Wasser gelöst wurden, worauf wie sonst mit Essigester extrahiert wurde. Aber abgesehen davon, daß in diesem Falle die Anwendung trockenen Essigesters illusorisch und damit die Extraktion unzulässig würde (siehe Löslichkeitsuntersuchungen), war selbst bei vorsichtigem Ausschütteln im Scheidetrichter eine genügende Trennung der beiden Schichten nicht zu erreichen, da die zahlreichen suspendierten Wachs-

teilchen der trüben Lösung mit dem Essigester eine dicke Emulsion bildeten. Nicht besser gelang die Trennung, wenn der Honig in lauwarmem Wasser (bis zu 60°) gelöst wurde. Es muß also die — zuweilen kleine Fehler verursachende — Unvollkommenheit der Methode der Extraktion von Honig direkt ohne Lösung desselben mit in Kauf genommen werden. Die dadurch auftretenden Schwankungen der Resultate sind relativ sehr gering.

Die Ergebnisse der verschiedenen ausgeführten Versuchsreihen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Mittels Inversion in der Kälte sowohl wie mit Invertase lassen sich künstliche Invertzucker herstellen, deren Oxymethylfurfurolgehalt (im Mittel 9 resp. 11) nicht größer, ja niedriger (Nr. 1, 4, 6, 7 Tabelle I) ist, als der mancher Naturhonige. Inversion mit starken Säuren resp. Erhitzen, wie sie in der Praxis im allgemeinen üblich ist, führt hingegen, wie die Werte für die Nr. 1 a und 6—8 der Tabelle II sowie für die verschiedenen Kunsthonige (Tabelle IV) zeigen, zu Invertzuckern, deren Oxymethylfurfurolgehalt im allgemeinen beträchtlich größer ist als der von Naturhonigen (im Mittel ca. 25 g). Jedoch gibt es auch hier (z. B. Nr. 5 Tabelle II und Nr. 3 und 6 Tabelle IV) Ausnahmen, so daß Fälschungen mit diesen Invertzuckern ohne Erhöhung des prozentualen Oxymethylfurfurolgehaltes der Naturhonige möglich sind. Ein normaler Oxymethylfurfurolgehalt spricht also nicht g e g e n Fälschung.

Der Oxymethylfurfurolgehalt unbedingt echter Honige ist sehr verschieden (2,0—13,9). Ebenso ist die Wirkung des Erhitzens auf 80 sowohl wie 100° nicht gleichmäßig; es tritt sowohl Abnahme wie Zunahme des Oxymethylfurfurolgehaltes ein. Offenbar gehen also dabei Bildung und Zersetzung des Oxymethylfurfurols in dem stets mehr oder weniger sauren Honig nebeneinander her, wie sich das ja bei der Darstellung des Oxymethylfurfurols zeigt. Ob die Zunahme oder Abnahme überwiegt, hängt augenscheinlich von der Natur des Honigs ab. Es ist denkbar, daß sich beim Umschmelzen im großen, wobei z. B. im unteren Teile der Gefäße der Druck über einer Atmosphäre liegt, die Verhältnisse etwas anders gestalten, als im Laboratoriumsversuch.

Jedenfalls zeigt sich, daß der durchschnittliche Oxymethylfurfurolgehalt echter Honige mit 7,67 mg zwar unter dem der Handelskunsthonige = 24,4 mg liegt, aber nur wenig unter dem der dargestellten Invertzucker, und zwar noch am meisten unter dem derjenigen Invertzucker, die auf den in der Technik üblichen Wegen dargestellt wurden (12,86), am wenigsten unter dem Gehalt der auf kaltem Wege gewonnenen (im Mittel 8,9), auf welchem Wege jedoch bei vorsichtiger Ausführung Werte erhalten werden, die noch unter dem echter Honige liegen (1.4 bis

4,8). Der Oxymethylfurfurolgehalt der mittels Invertase hergestellten Invertzucker steht mit 11,1 mg im Mittel zwischen den beiden letzteren Werten.

Die nicht unbedingt zuverlässigen Naturhonige (Tabelle VI) zeigen mit 10,63 mg als Durchschnittszahl einen etwas höheren Oxymethylfurfurolgehalt als die zuverlässig echten, während die Proben der Handelsware den unerwartet niedrigen Durchschnitt von 5,58 mg zeigen, wobei der abnormal hohe Gehalt des Hausiererhonigs unberücksichtigt geblieben ist, wie auch bei den anderen Versuchsreihen die offensichtlich herausfallenden Werte, z. B. Nr. 9 Tabelle II und Nr. 1 Tabelle IV, fortgelassen sind. Diese Honige waren zumeist von flüssiger Konsistenz und aus minderwertigeren Arten, vorzugsweise Raps, gemischt. Uebrigens zeigte auch der dünnflüssige Bokara-Klee-Honig, von dem die Probe zuverlässig echt war (Tabelle VII Nr. 16) einen auffallend niedrigen Oxymethylfurfurolgehalt, nämlich 2 mg, der allerdings fünf Monate später auf 5,5 gestiegen war.

Aus alledem geht hervor, daß zwar grobe, unvorsichtige Fälschungen, wie das Beispiel des Hausiererhonigs zeigt, auf dem Wege der quantitativen Oxymethylfurfurolbestimmung feststellbar sind, daß jedoch der Oxymethylfurfurolgehalt lediglich als Verdachtsmoment in Frage kommt, und irgendwelche, zur Begründung eines gerichtlichen Urteils ausreichende Beweiskraft ihm abzusprechen ist.

2. *Praktischer Teil.*

a) Vorversuche zur ersten Orientierung über den Oxymethylfurfurolgehalt normaler Naturhonige, Kunsthonige und Mischungen beider.

I. Prüfung der zu den Versuchen verwandten Honige.

Von einem „garantiert reinen", flüssigen Naturhonig von Schwabe (Berlin) wurden 5 g mit 10 ccm über Natrium aufbewahrtem Aether 5 Minuten lang in einem Becherglase tüchtig mit dem Glasstab verrührt, worauf der Aether abgegossen wurde. Je 1 ccm dieses Auszuges wurde mit 2 Tropfen Resorcinätherlösung sowie mit 1 ccm Salzsäure verschiedener Konzentration versetzt. (Tabelle I.)

Tabelle I.

Nr.	Konzentr. der Säure	Färbung nach 5 Minuten	Färbung nach 24 Stunden	Färbung nach 4 Tagen
1	37 %	min. rötl. Schimmer	schwach rosa	gelblich rosa
2	25 %	farblos	schwacher rötl. Schimmer	min. gelbrötliche Färbung

Ein anderer Teil des Aetherextraktes wurde mit 2 Tropfen Resorcinätherlösung versetzt und langsam eingedunstet. Der Rückstand wurde

mit 1 Tropfen 25%iger Salzsäure befeuchtet. Anfangs trat dann ganz schwache Färbung auf, die aber bald wieder verschwand. Nach 24stündigem Stehen war im Innern des Tropfens ein schwach blauroter Anflug zu sehen, der nach weiteren 24 Stunden stärker geworden war und allmählich einen bläulichen Ton annahm.

Der vorliegende Honig ist also offenbar ungefälscht.

5 g eines Kunsthonigs von Till (Berlin) wurden genau wie der Naturhonig behandelt. Der Aetherextrakt gab dann folgende Färbungen. (Tabelle II.)

Tabelle II.

Nr.	Konzentr. der Säure	Färbung nach 5 Minuten	Färbung nach 24 Stunden	Färbung nach 4 Tagen
1	37%	hellkirschrot	kirschrot	unverändert
2	25%	min. rötl. Schimmer	„	„

Ein anderer Teil des Aetherextraktes wurde wie der zweite Teil des Naturhonigextraktes behandelt. Es trat sofort hellkirschrote Färbung ein, die in kirschrot überging. Nach 2 tägigem Stehen am Licht war der Ton der Färbung bläulich und die Färbung schwächer geworden.

Der Kunsthonig ist also offenbar in üblicher Weise durch Erhitzen mit Mineralsäuren aus Rohrzucker bereitet. Er wurde deshalb als typischer Kunsthonig ebenso wie der obige typische Naturhonig für die Versuche mit Gemischen beider verwendet.

II. Versuche mit einem Gemisch von Kunsthonig und Naturhonig.

Zur Erzielung eines Gemisches von 10% Kunsthonig und 90% Naturhonig wurden 5 g des Kunsthonigs Till mit 45 g des Naturhonigs Schwabe im Becherglas innig zu einem gleichmäßigen dünnen Brei verrührt. Hierzu wurde das gleiche Volumen über Natrium aufbewahrten Aethers gegeben und 2 Minuten lang tüchtig mit dem Gemisch verrührt. Der Aetherauszug wurde auf zwei verschiedene Arten untersucht.

a) Je 1 ccm des Auszuges wurde mit 5 Tropfen Resorcinätherlösung und 10 ccm Salzsäure verschiedener Konzentration nach kräftigem Umschütteln stehen gelassen. Die auftretenden Färbungen zeigt Tabelle III.

Tabelle III.

Nr.	Konzentr. der Säure %	Färbung nach 10 Min.	Färbung nach 30 Min.	Färbung nach 1 Tag	Färbung nach 4 Tagen
1	37	begd. Rötung	schwach rosa	hellrosa	unverändert
2	25	—	begd. Rötung	„	„
3	5	—	—	farblos	schwach gelbl. Schimmer

Der Invertzuckergehalt von 10% ist also mit 25%iger Salzsäure noch deutlich erkennbar.

b) Um eine konzentriertere Oxymethylfurfurollösung und damit schnelleres resp. kräftigeres Eintreten der Reaktion zu erzielen, wurden 100 ccm des obigen Aetherauszuges im Porzellantiegel eingedunstet. Der gelbliche, nach Honig riechende Rückstand wurde unter gelindem Erwärmen mit 1 ccm Wasser aufgenommen und im Reagenzglas mit 3 Tropfen Resorcinätherlösung und 5 ccm 25%iger Salzsäure versetzt. Folgende Färbungen der anfangs farblosen Lösung traten ein:

Nach 2 Min.: beginnende Färbung,
„ 5 „ : hellrosa mit gelblichem Stich,
„ 1 Std. : dunkelrosa.
„ 3 Tg. : dito, aber etwas Niederschlag abgesetzt.

Die Reaktion verläuft also bei Konzentration des Auszuges wesentlich schneller und wird so für den Nachweis geringer Mengen Oxymethylfurfurol empfindlicher.

β) Aufsuchen eines geeigneten Weges zur Isolierung des Oxymethylfurfurols aus zuckerhaltigen Nahrungsmitteln.

Wie an verschiedenen Stellen bei der Ausarbeitung der Methoden zur Bestimmung des Oxymethylfurfurols erwähnt resp. gezeigt worden ist[188]), verhalten sich verschiedene Zuckerarten bei diesen Methoden ebenso wie das Oxymethylfurfurol und müssen daher von diesem getrennt werden.

Bei den meisten der zu untersuchenden Produkte kommen als verschiedene Komponenten ihrer Zusammensetzung in erster Linie die Stoffe in Betracht, die wir im Honig finden. Es sind dieses:

Wasser	im Mittel	20%[189])
Invertzucker	„ „	70—80%[189])
Saccharose	„ „	bis zu 5%[189])
Dextrin	„ „	3,9%[190])

Um das Oxymethylfurfurol von diesen Körpern trennen zu können, mußte ein Lösungsmittel gefunden werden, das entweder allein das Oxymethylfurfurol, nicht aber die anderen Körper löst, oder umgekehrt.

Für die Löslichkeit der verschiedenen Körper in den evtl. in Betracht kommenden Lösungsmitteln wurden in der Literatur folgende Angaben gefunden:

[188]) So bei der Titration von Lävulose, s. S. 53.
[189]) Spaeth, l. c., S. 979.
[190]) J. Koenig, Ch. d. Nahr.- u. Genußm. I, S. 915 ff.

1. d-Glukose:
   - Absoluter Alkohol : kaum löslich [191])
   - Essigester : etwas löslich [191])
   - Aether : unlöslich [191])
   - Trockener Essigester : unlöslich [192])
2. d-Fruktose:
   - Alkohol (kalt) : schwer löslich [191])
   - Aceton (siedend) : sehr stark löslich [192])
   - Trockener Essigester : unlöslich [192])
3. Saccharose:
   - Absoluter Alkohol : sehr wenig löslich [192])
   - Aceton (wasserhaltig): reichlich löslich [192])
   - Aether : unlöslich [193])
4. Dextrine:
   - Absoluter Alkohol : unlöslich [194])
   - Aether : unlöslich [195])

Das Oxymethylfurfurol ist nach den Angaben Middendorps [196]) leicht löslich in abs. Alkohol, Essigester, Aether, Aceton, siedendem Benzol und Toluol und in Chloroform.

Da für verschiedene der in Betracht kommenden Lösungsmitteln bei einigen Körpern keinerlei Angaben über die Löslichkeit in der Literatur zu finden waren, mußte diese für die betreffenden Körper festgestellt werden.

1. Löslichkeiten der Saccharose

a) in trockenem Essigester.

Ca. 2 g Saccharose (im Achatmörser fein gemahlener Hutzucker von 0,04% Asche) wurde 5 Minuten lang mit 5 ccm Essigester, der über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet war, kräftig geschüttelt. Hierauf wurde der Essigesterauszug durch einen Filter dekantiert. Zwei Proben dieses Filtrates von je 2 ccm wurden mit 2 Tropfen 20%iger alkoholischer α-Naphthollösung versetzt, und mit konz. Schwefelsäure unterschichtet. Bei beiden Proben trat nur eine minimale Grünfärbung an der Berührungsstelle der Flüssigkeitsschichten auf.

[191]) Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate.
[192]) v. Lippmann, Ch. d. Zuckerarten.
[193]) Schmidt, Ausführl. Lehrb. d. Pharm. Ch., IV. Aufl.
[194]) Meyer-Jacobson, I, 2, S. 1033.
[195]) J. Koenig, Ch. d. Nahr.- u. Genußm. I, S. 915 ff.
[196]) Uebers. S. 361.

Ein Leerversuch mit reinem, trockenem Essigester gab die gleiche Färbung, während ein Kontrollversuch, bei dem ein Körnchen Zucker eingeworfen wurde, intensive Violettfärbung gab.

Saccharose ist also in trockenem Essigester unlöslich.

b) in käuflichem Essigester (reinster v. Kahlbaum, nicht D. A. B. 5).

Bei gleicher Ausführungsweise des Versuches wie bei a sowie Anstellung von Leer- und Kontrollversuchen war auch hier keine Löslichkeit von Saccharose in käuflichem Essigester zu bemerken.

c) in Chloroform (Kahlbaum).

Die Versuche wurden analog den mit Essigester angestellten ausgeführt. Zwei Proben des Chloroformauszuges gaben nach Filtration und Zusatz von α-Naphthollösung beim Unterschichten mit konz. Schwefelsäure einen gelben, später braun werdenden Ring.

Ein Leerversuch mit Chloroform allein gab den gleichen Ring, nur ein wenig schwächer gefärbt. Ein Kontrollversuch gab starke Saccharosereaktion.

Es werden also höchstens Spuren Saccharose vom Chloroform gelöst.

2. Löslichkeiten der d-Fruktose.

a) in Aether.

1 g Lävulose[197]) wurde 5 Minuten lang kräftig mit 5 ccm über Natrium aufbewahrten und kurz vor Gebrauch nochmals frisch mit Natrium versetzten Aethers geschüttelt. Hierauf wurde abfiltriert und je 1 ccm des Filtrates im Reagenzglas mit 5 ccm Salzsäure verschiedener Konzentration versetzt. S. Tabelle I.

Tabelle I.

Nr.	Extraktion Nr.	Konz. d. HCl %	Auftreten d. Färbung nach Min.	Hellgelb n. Min.	Gelb nach Min.	Färbung nach 3 Std.	Färbung nach 24 Std.
1	I	37	sofort	2	4	gelb	kräftig gelb
2	I	25	6	16	—	hellgelb	hellgelb
3	I	10	—	—	—	farblos	schwach gelb
4	II	37	sofort	2	5	gelb	wie Nr. 1—3
5	II	25	6	15	—	hellgelb	
6	II	10	—	—	—	farblos	
7	Leerversuch	37	—	—	—	farblos	minimaler Farbschimmer
8		25	—	—	—	„	farblos
9		10	—	—	—	„	„

[197]) Merck, puriss. Kryst.

Zwei weitere Extraktionen gaben die gleichen Resultate wie Nr. 1—6.

Die Löslichkeit der Lävulose in trockenem Aether ist also minimal. Das konstante Verhalten der auf einander folgenden Extraktionen zeigt, daß die verwandte Lävulose Merck puriss. krist. frei von Oxymethylfurfurol ist.

b) in trocknem Essigester.

2 g Lävulose Merck wurden 5 Minuten lang tüchtig mit 5 ccm über Natriumsulfat getrockneten Essigesters geschüttelt. Je 1 ccm des so erhaltenen Essigesterauszuges wurde nach Filtration mit 3 Tropfen Resorcinätherlösung und 5 ccm Salzsäure verschiedener Konzentration versetzt. Ein und dieselbe Menge Lävulose wurde zu wiederholten Malen extrahiert. Die auftretenden Färbungen zeigt Tabelle II.

Tabelle II.

Nr.	Extraktion Nr.	Konz. d. zugesetz. Säure	Begd. Rötung nach	Hellrosa nach	Rosa nach	Färbung nach 24 Std.	Färbung nach 48 Std.
1	I	37 %	2 Min.	15 Min.	2 Std.	kirschrot	bräunl. erdbeerrot
2	I	25 %	4½ Std.	?	—	blaßrosa	blaßrosa
3	I	10 %	—	—	—	farblos	farblos
4	Leer-	37 %	—	—	—	farblos	farblos
5	versuch	37 %	—	—	—	„	„
6	II [198])	37 %	1½ Min.	10 Min.	2 Std.	kirschrot	wie Extraktion Nr. I
7	II	25 %	4 Std.	?	—	blaßrosa	
8	II	10 %	—	—	—	farblos	
9	III [198])	37 %	2 Min.	20 Min.	2½ Std.	wie Extraktion Nr. I	
10	III	25 %	4½ Std.	?	—		
11	III	10 %	—	—	—		

Drei weitere Extraktionen ergaben das gleiche Resultat wie Extraktion III. Aus den Versuchen geht hervor, daß zwar nur sehr geringe Mengen Lävulose von trockenem Essigester gelöst werden, daß sie jedoch nicht, wie von Lippmann [199]) angibt, vollkommen unlöslich in trockenem Essigester ist. Gleichzeitig zeigt die Unveränderlichkeit im Auftreten der Färbung bei mehrmaliger Extraktion, daß die Merck'sche Lävulose frei von Oxymethylfurfurol ist, wie das auch schon die obigen Versuche betr. Löslichkeit in Aether gezeigt hatten.

c) in Chloroform.

2 g Merck'sche Lävulose wurden 5 Minuten lang mit 5 ccm Chloroform von Kahlbaum kräftig geschüttelt. Nach Filtration wurde je

[198]) In verstöpselter Flasche über Nacht mit Essigester stehen gelassen.
[199]) Ch. d. Zucker-Arten.

1 ccm des Filtrates mit Salzsäure verschiedener Konzentration versetzt. Da schon bei der Feststellung der Löslichkeit in Aether und Essigester gezeigt worden war, daß die Merck'sche Lävulose frei von Oxymethylfurfurol ist, wurde nur einmal mit Chloroform extrahiert. Tabelle III.

Tabelle III.

Nr.	Extraktion Nr.	Konzentr. der Salzsäure %	Begd. Rötung nach Min.	Hellgelb nach Min.	Gelb nach Min.	Färbung nach 24 Stunden
1	I	37	1	2	20	gelb, an der Berührungsstelle mit der Chlorof.-Schicht schwach bräunl. Ring
2	I	25	10	30	—	hellgelb
3	I	10	—	—	—	schwach gelb
4	Leer-	37	1[200])	4[200])	20[200])	gelb, m. noch schwäch. Ring als b. Nr. 1
5	versuch	25	—	—	—	farblos

Ein Kontrollversuch, bei dem ein Körnchen Lävulose in der Salzsäure gelöst wurde, gab bei Schütteln schnell Rotfärbung der Salzsäureschicht und Abscheidung eines Niederschlages, während die Chloroformschicht klar blieb. Es sind also, wie Tabelle zeigt, höchstens Spuren von Lävulose von dem Chloroform gelöst worden.

3. Löslichkeit der Glukose.

Die zu den Versuchen verwandte Glukose wurde in folgender Weise hergestellt:

500 g Kartoffelstärke wurden in 4 Liter lauwarmem Wasser zu Stärkemilch gelöst und allmählich in 2 Liter kochende 0,4%ige Salzsäure eingegossen. Es wurde dann eine halbe Stunde über das Verschwinden der Jodstärkefärbung hinaus gekocht. Nach Neutralisation mit Soda wurde eingedampft und der erhaltene Traubenzucker zur Reinigung aus Methylalkohol umkristallisiert.

Mit diesem Traubenzucker wurde die Löslichkeit in Chloroform festgestellt.

2 g Glukose wurden 5 Minuten lang kräftig mit 5 ccm Chloroform geschüttelt. Nach Filtration wurden 2 Proben des Auszuges von je 2 ccm mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. Nach kurzer Zeit trat dann ein unten brauner, oben deutlich violetter Ring auf.

Ein Leerversuch gab einen Farbring, der lediglich braun war, während ein Kontrollversuch mit 1%iger sowohl wie 0,5%iger Glukoselösung beim Unterschichten sofort eine starke Färbung gab.

d-Glukose ist also im Chloroform etwas löslich.

[200]) Im Gegensatz zu Nr. 1—3 nur die salzsaure Schicht gefärbt, nicht auch die Chloroform-Schicht.

4. Löslichkeiten der Dextrine.

Es wurde zu den Versuchen als ein typischer Vertreter der Dextrine reinstes Dextrin von Schering verwandt.

a) in trockenem Essigester.

2 g feinkörniges Dextrin wurden 5 Minuten lang kräftig mit 5 ccm über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknetem Essigesters geschüttelt, worauf filtriert wurde. Als empfindlicher Nachweis der Dextrine wurde die Färbung mit Jod (niedere Dextrine rot, höhere blau) benutzt.

2 ccm des Essigesterauszuges gaben bei Zusatz von 2 Tropfen Jod-Jodkalilösung lediglich Braungelbfärbung ohne bläulichen oder rötlichen Ton. Ein Leerversuch mit trockenem Essigester allein gab genau die gleiche Färbung wie oben, während ein Kontrollversuch mit einer sehr stark verdünnten Lösung von Dextrin in Wasser mit 2 Tropfen von Jod-Jodkalilösung unmittelbar eine tief rubinbraunrote Färbung gab. Dextrine sind also in trockenem Essigester unlöslich.

b) in Chloroform.

2 g Dextrin wurden mit 5 ccm Chloroform von Kahlbaum 5 Minuten lang kräftig geschüttelt und der Auszug nach Filtration mit 2 Tropfen Jod-Jodkalilösung versetzt. Zwei ausgeführte Proben gaben sofort beide Blauviolettfärbung.

Ein Leerversuch mit Chloroform gab die gleiche Färbung, ein Kontrollversuch, der durch Zugabe von 1 ccm stark verdünnter Dextrinlösung zu einer der obigen Auszugsproben angestellt wurde, gab beim Schütteln tief braunrote Färbung.

Dextrine sind also auch in Chloroform unlöslich.

5. Uebersicht über die verschiedenen Löslichkeiten.

Nachdem durch Versuche die Literaturangaben über die in Betracht kommenden Löslichkeiten vervollständigt worden waren, konnte eine Uebersichtstabelle für die verschiedenen Löslichkeiten aufgestellt werden. Tabelle IV.

Tabelle IV.

Verbindung	Löslichkeit in abs. Alkohol	Löslichkeit in trock. Essigester	Löslichkeit in trock. Aether	Löslichkeit in Aceton	Löslichkeit in Chloroform
d-Fruktose	schwer	Spuren [201])	sehr schwer [201])	stark (i. siedendem Aceton)	Spuren [201])
d-Glukose	„	unlöslich	unlöslich	sehr schwer	schwer [201])
Saccharose	sehr schwer	„ [201])	„	leicht	Spuren [201])
Dextrine	unlöslich	„ [201])	„	—	unlöslich [201])
Oxymethylfurf.	leicht	leicht	leicht	leicht	leicht

[201]) Neu bestimmt.

Aus der Tabelle geht hervor, daß trockener Essigester sowohl wie trockener Aether gut zur Extraktion des Oxymethylfurfurols geeignet sind. Doch ist nach Kiermayer (l. c.) das Oxymethylfurfurol in Essigester noch leichter löslich als in Aether und außerdem die Lävulose in Aether ein klein wenig stärker löslich als in Essigester. Es wurde daher im weiteren Verlauf der Untersuchungen zur Extraktion des Oxymethylfurfurols stets Essigester benutzt, der über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet worden war.

γ) Versuche über die praktische Anwendbarkeit der Extraktionsmethode.

I. Versuche mit einem künstlichen, der Zusammensetzung des Honigs entsprechenden Gemisch.

Naturhonig enthält seine Hauptbestandteile in ähnlichen Verhältnissen, wie die meisten für eine Untersuchung auf Oxymethylfurfurolgehalt in Betracht kommenden Produkte der Zucker verarbeitenden Gewerbe (Invertzucker, Kunsthonig, Speisesirup etc.). Seine Hauptbestandteile und ihre durchschnittlichen Gewichtsanteile sind nach Spaeth[202]) folgende:

Lävulose	35 Teile
Dextrose	35 „
Saccharose	5 „
Wasser	20 „
Dextrine	stark schwankende, meist geringe Menge[203])

Es wurden in obigen Verhältnissen Lävulose von Merck, reine Dextrose[204]), reine Saccharose (beste Raffinade), dest. Wasser sowie ca. $^1/_2$ Teil Dextrin von Schering miteinander innig zu einem gleichmäßigen Brei verrührt. Sämtliche Bestandteile waren zuvor auf Gehalt an Oxymethylfurfurol untersucht und als frei von demselben gefunden worden.

Um nun zu sehen, ob tatsächlich bei der Extraktion mit trockenem Essigester nur Oxymethylfurfurol isoliert wird und keine nennenswerten Täuschungen durch Lösung anderer Stoffe (etwa auch infolge des hohen Wassergehaltes) auftreten, wurden 50 g dieses Gemisches mit 25 ccm über Natriumsulfat getrockneten Essigester 5 Minuten lang im Becherglas kräftig verrührt und der Essigesterauszug nach 5 Minuten langem Stehen abfiltriert.

Da das Eindampfen des Extraktes bei 35° an der Luft sehr langsam ging, wurde bei 45° im Vakuumapparat unter Wasserstrahlpumpen-

[202]) Spaeth, l. c., S. 979.
[203]) S. a. J. Koenig, Ch. d. Nahr.- u. Genußm. S. 915 ff.
[204]) S. S. 83.

vakuum eingedampft. Nachdem bis auf ca. $^1/_2$ ccm eingedampft worden war, wurde diese Menge nach Abkühlen mit 10 ccm 10%iger Salzsäure in eine Kolorimeterröhre gespült und wurden 5 Tropfen Resorcinätherlösung hinzugesetzt. Die Flüssigkeit begann sich erst nach 2 Stunden zu färben, erreichte nach 9 Stunden die Färbung der Standardlösung I und nach 21 Stunden die der Lösung II.

Es sind also noch geringe Spuren von Saccharose oder Hexosen gelöst und allmählich von der Salzsäure in Oxymethylfurfurol umgewandelt worden. Wenn auch die so vorgetäuschte Oxymethylfurfurolmenge nur den Bruchteil eines Zehntel Milligramm beträgt, wurde doch versucht, auch diesen Fehler noch zu eliminieren. Es wurde dazu der Essigesterauszug nach Filtration nochmals über Natriumsulfat getrocknet, um mit den aus dem wasserhaltigen Gemisch gelösten Spuren Wassers etwa darin enthaltene Mengen gelöster Zucker zu entfernen.

Bei im übrigen gleicher Ausführung des Versuches wurde also der Essigesterauszug über ca. 5 g geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Trocknen wurde abfiltriert und das im Filter befindliche Natriumsulfat nochmals mit 5 ccm trockenen Essigesters ausgewaschen. Das gesamte Filtrat wurde wieder im Vakuum bis fast zur Trockne eingeengt, mit 10 ccm 10%iger Salzsäure in eine Kolorimeterröhre gespült und mit Resorcinätherlösung versetzt.

Erst nach Verlauf von 3 Stunden war der Beginn einer Rötung bemerkbar; die Färbung ging jedoch nicht über einen blassen rosa Schimmer hinaus, erreichte nach ca. 30 Stunden ihr Maximum und ging allmählich in hellgelb über. Nach 3 Tagen war nur noch ein minimaler, gelber Schimmer wahrnehmbar.

Durch Trocknen des Essigesterauszuges mittels geschmolzenem Natriumsufat wird also die gelöste Menge fremder Beimischungen, die Oxymethylfurfurol vortäuschen könnten, soweit herabgedrückt, daß die dadurch hervorgerufene Fälschung des Resultates vollständig unbeachtet bleiben kann.

II. Bestimmung des Oxymethylfurfurolgehaltes in einem künstlichen Invertzucker mittels zweier verschiedener Methoden.

Ein oxymethylfurfurolreicher Invertzucker der durch 3 stünd. Erhitzen einer 80%igen Zuckerlösung auf 80° bei einem Zusatz von 0.04% Schwefelsäure (auf Saccharose berechnet) erhalten worden war, wurde auf Oxymethylfurfurolgehalt untersucht. Dieser Invertzucker besaß eine stark gelbe Farbe und war zu 89% (der Trockensubstanz) invertiert.

50 g dieses zähen Invertzuckers wurden 5 Minuten lang kräftig mit 25 ccm über Natriumsulfat getrockneten Essigesters mittels Glasstab im

Becherglase verrührt, 5 Minuten lang stehen gelassen und durch ein zuvor mit Essigester angefeuchtetes Filter der Essigesterauszug in ein Stehkölbchen von 50 ccm Inhalt abgegossen. Das Filtrat wurde mit 5 g geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet (unter häufigem Umschütteln) und darauf in ein Porzellanschälchen von ca. 50 ccm Inhalt abfiltriert. Das auf dem Filter zurückbleibende Natriumsulfat wurde mit 5 ccm trockenen Essigesters, mit dem zuvor das Kölbchen ausgespült worden war, ausgewaschen und schließlich das Natriumsulfat noch möglichst vollständig ausgepreßt.

Das Porzellanschälchen wurde dann in einen Vakuumapparat gesetzt, der in Wasser von 60—70° stehend in seinem unteren Teile (aus Porzellan) eine Temperatur von 45—50° besaß. Unter Wasserstrahlpumpenvakuum wurde so der Essigester verdampft, bis der gelbe, ölige, das Oxymethylfurfurol enthaltende Rückstand eben trocken war.

Der so erhaltene Rückstand wurde das eine Mal mittels der kolorimetrischen, das andere Mal mittels der titrimetrischen Methode auf seinen Gehalt an Oxymethylfurfurol untersucht.

a) Kolorimetrische Methode.

Der Rückstand wurde mit 10 ccm 10%iger Salzsäure aufgenommen und in einer Kolorimeterröhre mit 5 Tropfen Resorcinätherlösung versetzt. Die Zimmertemperatur während des Versuches betrug 21°. Der Verlauf der Färbung war folgender:

Beginnende Rötung nach $^3/_4$ Minute, Farbgleichheit mit Standardlösung I nach $1^1/_2$ Minute, II 3 Minuten, III $6^1/_2$ Minuten, IV 21 Minuten.

Ohne Berücksichtigung der Versuchstemperatur würden diese Werte nach der Tabelle, die auf S. 14 für eine Temperatur von 15° aufgestellt wurde, einem Werte von ca. 80 mg Oxymethylfurfurol entsprechen. Da aber die folgende titrimetrische Methode einen weit niedrigeren Wert ergab, wurde zur Aufklärung dieser Differenz der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Färbung durch Resorcin näher untersucht und seine große Bedeutung festgestellt (s. a. Kap. II a). Bei Berücksichtigung der Versuchstemperatur entsprechend dem an angegebener Stelle Festgestellten (s. oben) kommt man zu einem Wert von ca. 30 mg Oxymethylfurfurol, der mit dem nach der titrimetrischen Methode festgestellten annähernd übereinstimmt.

b) Titrimetrische Methode.

Der in gleicher Weise für den Versuch a) erhaltene Rückstand wurde mit 5 ccm Wasser aufgenommen, mit 20 ccm $n/_{10}$ Jodlösung (da mit 80 mg Oxymethylfurfurol gerechnet wurde und mindestens die dreifache Menge Jod, wie verbraucht wird, erforderlich ist; s. a. Kap. II c) versetzt und

mit entsprechender NaOH-Lösung auf ein Volumen von 100 ccm und eine NaOH-Konzentration von 0,5 n gebracht. Nach 2 stündigem Stehen wurde filtriert. (Tabelle I.)

Tabelle I.

Nr.	Enthält	Verbrauch ca. n/10 Thios.-Lsg. ccm [205])	Differenz ccm	Verbrauchtes Jod mg	Nachgewies. Oxymethylfurfurol mg
1	Oxymethylfurfurol-Rückstand	15,85	4,05	51,07	27,6
2	Leerversuch	19,90	—	—	—

Das Resultat stimmt also mit dem der kolorimetrischen Methode, die in diesem Falle des hohen Oxymethylfurfurolgehaltes wegen weniger geeignet ist als die titrimetrische, ziemlich gut überein.

III. Feststellung des Völligkeitsgrades der Extraktion.

Es war anzunehmen, daß die einmalige Extraktion in oben beschriebener Weise keineswegs das Oxymethylfurfurol quantitativ aus der abgewogenen Menge des betreffenden Produktes auszieht. Da aber eine wirklich quantitative Extraktion zeitraubend und umständlich sein würde, ist es ratsamer, festzustellen, wieviel Prozent des gesamten vorhandenen Oxymethylfurfurols bei obiger Arbeitsweise durchschnittlich extrahiert und bestimmt werden, zumal der absolute Oxymethylfurfurolgehalt weniger wichtig ist, als der relative im Verhältnis zu anderen Zuckerwaren.

Zu der ersten Versuchsreihe wurde ein oxymethylfurfurolarmer Invertzucker benutzt. Dieser war erhalten worden durch Inversion einer 75%igen Zuckerlösung mit 0,1% Salzsäure (auf Trockensubstanz berechnet) in der Kälte. [206]) Der Invertzucker war zu 91% (der Trockensubstanz) invertiert.

50 g dieses rein weißen, zähbreiartigen Invertzuckers wurden in der oben unter II [207]) ausführlich beschriebenen Weise mit trockenem Essigester extrahiert, und zwar einmal ohne irgendwelchen Zusatz, das andere Mal mit Zusätzen verschiedener Mengen Oxymethylfurfurol. Die erhaltenen Rückstände der verschiedenen Auszüge wurden mit 5 ccm Wasser aufgenommen, die Porzellanschalen, die zum Eindampfen gedient hatten, mit der zuzusetzenden verdünnten Natronlauge ausgespült und das Oxymethylfurfurol titrimetrisch bestimmt. (S. Tabelle II.)

[205]) f $Na_2S_2O_3$ = 0,1007 (gegen mehrfach umkrist. Kaliumdichromat eingestellt).

[206]) Näheres s. bei „Herstellung von künstlichem Invertzucker in der Kälte", S. 91.

[207]) S. S. 85/86.

Tabelle II.

Nr.	Oxymethyl-furfurol mg	Jodlösung ccm	Verbrauch ca. n/10 Thios.-Lsg. ccm	Differenz gegen Leervers. ccm	dito Mittelwert ccm	Abnahme des Verbrauchs an Thios.-Lsg. pro mg Oxym. ccm
1	—	5	4,32	0,59	0,62	
2	—	5	4,26	0,65		0,060
3	2,5	5	4,17	0,74	0,77	
4	2,5	5	4,11	0,80		0,056
5	5	5	3,94	0,97	0,91	
6	5	5	4,06	0,85		0,056
7	10	5	3,72	1,19	1,19	
8	10	5	3,72	1,19		
9	[208])	5	4,93	—	—	
10		5	4,89	—		

Eine zweite Versuchsreihe wurde mit einem anderen in gleicher Weise hergestellten Invertzucker ausgeführt, der 92% Invertzucker (als Trockensubstanz berechnet) enthielt. Die Ausführung der Versuche war die gleiche wie bei Tabelle II. Die erhaltenen Werte zeigt Tabelle III.

Tabelle III.

Nr.	Oxymethyl-furfurol mg	Jodlösung ccm	Verbrauch an n/10 Thios.-Lsg. ccm	Differenz gegen Leervers. ccm	dito Mittel wert ccm	Abnahme des Verbrauchs an Thios.-Lsg. pro mg Oxym. ccm
1	—	5	2,21	2,86	2,79	
2	—	5	2,35	2,72		0,054
3	5	5	2,06	3,01	3,06	
4	5	5	1,96	3,11		0,062
5	10	5	1,53	3,44	3,37	
6	10	5	1,77	3,30		
7	[209])	5	5,06	—	—	
8		5	5,08	—		

Aus den beiden Tabellen II und III ergibt sich als mittlerer Minderverbrauch an Thiosulfatlösung pro Milligramm zugesetzten Oxymethylfurfurols die Menge von 0,058 ccm genau $n/_{10}$ Thiosulfatlösung (Faktor der in den Versuchen verwandten Thiosulfatlösung f. = 0,1007), resp. Mehrverbrauch an $n/_{10}$ Jodlösung. Es werden also bei einmaliger

[208]) Leerversuch mit 5 ccm n/10 Jodlösung und 5 ccm H_2O.
[209]) Leerversuch mit 5 ccm n/10 Jodlösung und 5 ccm dest. Wasser.

Extraktion in der oben beschriebenen Weise pro Milligramm tatsächlich vorhandenen Oxymethylfurfurols im Mittel 0,3925 mg nachgewiesen, d. h. der aus Zuckerwaren von 75—80% Trockensubstanzgehalt nach der angegebenen Methode gewonnene Essigesterauszug enthält ca. 40% der gesamten Oxymethylfurfurolmenge, die in der extrahierten Substanz enthalten ist.

δ) Herstellung künstlicher Invertzucker auf verschiedenen Wegen.

Invertzucker wird in der Praxis zwecks Verwendung als Invertzuckersirup sowohl wie zur Verarbeitung als Kunsthonig im allgemeinen hergestellt durch Erhitzen stark konzentrierter Rohrzuckerlösungen mit Mineralsäuren, seltener organischen Säuren.[210]) Dabei entsteht unter anderen Zersetzungsprodukten, die häufig Färbung des Invertzuckersirups verursachen, auch Oxymethylfurfurol.

Ohne Kenntnis davon, daß dieses Oxymethylfurfurol die Fiehesche Reaktion verursacht, wurden von H. Lührig und A. Scholz[211]) Untersuchungen über das Auftreten und die Stärke der Fiehe schen Reaktion bei Zuckerlösungen, die mit verschiedenen Säuren invertiert wurden, ausgeführt. Sie gingen dabei von dem Gedanken aus, daß die im Naturhonig vorhandenen Säuren bei der Erhitzung desselben zwecks Umschmelzen oder Reinigung die vorhandene Saccharose (unter Oxymethylfurfurolbildung) teilweise invertieren, und daß durch diesen der Darstellung künstlicher Invertzucker analogen Prozeß die Beweiskraft der Fiehe schen Reaktion für erhitzte Naturhonige eingeschränkt würde.

Da jedoch diese Versuche ohne Rücksicht auf den erreichten Grad der Inversion noch auf die üblichen Verfahren der Praxis ausgeführt wurden, und außerdem die angewandte Tüpfelprobe nach Fiehe nur einen sehr ungenauen Schluß auf die Menge vorhandenen Oxymethylfurfurols zuläßt, kommen diese Untersuchungen für die Entscheidung der Frage, ob der Oxymethylfurfurolgehalt der Invertzucker des Handels so groß ist, daß ein Zusatz desselben zu dem verhältnismäßig oxymethylfurfurolärmeren Naturhonig an dem anormal hohen Oxy-

[210]) An Literatur s. u. a.: Bersch, Fabrikation des Stärkezucker etc., S. 292. — Wohl u. Kohlrepp, Neue Ztchr. f. Rübenzucker-Ind. **27**, 4 (1891) u. **28**, 329 (1892). — A. Herzfeld, Die Dtsch. Zuckerind. **31**, 1988 (1906). — E. O. v. Lippmann, Ch. d. Zucker-Arten, 3. Aufl., S. 906 folgd. — Block, Beilage 3 z. Centralbl. f. Zuck.-Ind. Bd. **28**. — P. Biegler, Ztschr. f. öffentl. Ch. **24**, 241 (1918) — Shroud Jordan, Ind. and Engin. Chemistry **16**, 307 (1924).

[211]) Ztschr. f. Unt. d. Nahr.- u. Genußm. **21**, 721 (1911).

methylfurfurolgehalt des verfälschten Honigs zu erkennen ist, nicht in Betracht.

Es wurden deshalb in Anlehnung an die Verfahren der Praxis eine Reihe von Invertzuckern zwecks Untersuchung auf Oxymethylfurfurolgehalt hergestellt; und zwar wurde dabei besonders getrachtet, die für die Bildung des Oxymethylfurfurols besonders günstigen Bedingungen (hohe Temperatur, große Säuremengen) möglichst weitgehend herabzudrücken. Außerdem wurden noch einige Versuche gemacht, auf kaltem Wege sowohl wie mittels Invertase Invertzucker mit geringem Oxymethylfurfurolgehalt zu erhalten.

I. Herstellung von Invertzuckern in Anlehnung an die Verfahren der Praxis.

Der Praxis ist — wie unter anderem schon Wohl und Kohlrepp in ihrer Patentschrift von 1889 erwähnen — bekannt, daß ein hoher Aschengehalt des verwendeten Zuckers eine große Rolle bei der Invertierung insofern spielt, als er bei gleichbleibender Säurekonzentration gegenüber reineren Zuckern die Inversionsgeschwindigkeit sehr wesentlich verzögert, da ja ein dem Aschengehalt entsprechender Teil der zugesetzten Säure durch die anorganischen Bestandteile des Zuckers gebunden, resp. durch schwächere Säuren ersetzt wird. Soweit Rentabilitätsfragen es zulassen, verwendet daher auch die Praxis aschearme Zucker.

Für vorliegende Versuche wurde Hutzucker der Firma E. C. Helle in Magdeburg benutzt, der einen mittleren Aschegehalt von 0,04216% besaß. Er wurde zerstoßen, im Mörser fein zerrieben, und in Mengen von je 200 g in einer Lösung von 80° Bx angewandt.

Zur Inversion gelangten folgende Säuren in Anwendung:

1. Salzsäure. Sie wirkt, wie ebenfalls W. und K. schon in einer Tabelle ihrer Patentschrift zeigten, von allen Säuren am stärksten invertierend. Es wurde hier der Mittelwert der eben erforderlichen und der höchst zulässigen Menge angewendet, die W. und K. und ebenso Biegler (l. c.) für die vollständige Invertierung einer 80%igen Zuckerlösung bei $^1/_2$—1 stündig. Erhitzen auf 80—95° angeben, das sind 0,015%, auf Zucker gerechnet, also auf 200 g Zucker 0,03 g wasserfreie Salzsäure.

2. Schwefelsäure. Es wurde ebenfalls der Mittelwert der von W. und K. angegebenen Grenzmengen genommen, das sind 0,04% auf Zucker, oder 0,08 g H_2SO_4 auf 200 g Zucker.

3. Schweflige Säure. Der Mittelwert beträgt nach W. und K. sowie Biegler 0,03%, also auf 200 g Zucker 0,06 g. Die Inversion wurde in einer verstöpselten Flasche ausgeführt.

4. Ameisensäure. Nach Biegler zersetzt und verflüchtigt sie sich bei höherer Temperatur, weshalb nicht über 80° erhitzt werden darf. Die erforderliche Menge beträgt nach Biegler 0,225% (Mittelwert) also 0,45 g auf 200 g Zucker.

5. Milchsäure. Sie ist nach B. einwandfrei zur Inversion benutzbar, gibt schwache Gelbfärbung, angenehmen, erfrischenden Fruchtgeschmack, und braucht nicht abgestumpft werden. Die erforderliche Menge beträgt 0,1%, also 0,2 g auf 200 g Zucker.

6. Zitronensäure. Die Inversion mit Zitronensäure wurde nach drei verschiedenen Verfahren ausgeführt:

a) Nach dem „ Entwurf eines Merkblattes betr. Anregung zum Genuß von flüssigen Zuckerprodukten als Butter- und Fettersatz" von A. Herzfeld wurden in ein viertel Liter warmem Wassers 1,5 g pulverisierte Zitronensäure und 1 kg gemahlener Zucker unter fortwährendem Erwärmen gelöst. Darauf wurde rasch ½ Stunde lang auf 130—145° erhitzt. Beim Abkühlen wurde noch etwas Wasser hinzugerührt, damit der Invertzuckersirup flüssig bleibt.

b) Nach den Angaben in dem Aufsatz „Commercial-Invertsugar" von Shroud Jordan wurden 0,1083%, also 0,2166 g Zitronensäure auf 200 g Zucker angewendet. Nach der Vorschrift soll auf 100° erhitzt werden, es wurde jedoch wie bei den anderen Versuchen nur auf 80° erhitzt, dafür allerdings länger als die 30 Minuten, die für Erhitzen auf 100° vorgeschrieben sind.

c) Nach dem amerikanischen Patent Nr. 1 181 106 vom 25. April 1916, wiedergegeben in dem oben erwähnten Aufsatz von S. Jordan, wurde eine 80%ige wässerige Saccharoselösung nach Zusatz von 0,07% Zitronensäure (auf Saccharose gerechnet) eine Stunde auf 99—103° erhitzt und dann die Temperatur für kurze Zeit auf genau 111,5° gesteigert.

7. Weinsäure. Nach den am gleichen Ort wie die Angaben für 6 b wiedergegebenen Angaben für Weinsäure wurden 0,083% Weinsäure, also 0,166 g auf 200 g Zucker angewandt. Es wurde wiederum statt 30 Minuten auf 100° längere Zeit auf 80° erhitzt.

Eine Uebersicht über die mittels der angeführten Säuren dargestellten Invertzucker gibt umstehende Tabelle. (Tabelle IV.)

II. Herstellung von Invertzuckern auf kaltem Wege.

Die Invertierung stark konzentrierter Zuckerlösungen durch geringe Säuremengen geht zwar in der Kälte sehr langsam vor sich und wird daher bislang von der Praxis nicht angewendet — es war aber zu erwarten, daß dabei die Oxymethylfurfurolbildung besonders gering ist, so

Tabelle IV.

Nr.	Angewandte Säure	Konzentr. der Säure (% d. Trock.-Substanz)	Erhitz.-Temp. (° C.)	Erhitz.-dauer Std.	Invertzuck.-gehalt (% der Trocken-Substanz)	Farbe des Invert-zuckers
1[212])	Zitronensäure . .	0,1083	80	6	63,3	weiß
2	Ameisensäure . .	0,225	80	6	79,6	„
3	Milchsäure	0,1	80	6	50,8	„
4	Weinsäure	0,083	80	6	69,0	„
5	Salzsäure	0,015	80	1	91,6	„
6	Schwefelsäure . .	0,04	80	1	90,8	schwach gelb
7	Salzsäure	0,015	80	3¼	92,0	hellgelb
8	Schwefelsäure . .	0,04	80	2¼	89,2	braungelb
9	Schweflige Säure .	0,03	80	6	—[213])	weiß

daß evtl. von diesem Gesichtspunkt aus diese Darstellungsweise für Honigfälschungen Bedeutung erlangen könnte. Es wurden daher eine Reihe entsprechender Versuche angestellt.

Die Versuche wurden ausgeführt in Steintöpfen von 1 Liter Inhalt; soweit gerührt wurde, geschah dies mit einem passenden langarmigen Holzrührer, der von einem Motor getrieben wurde. Die Töpfe waren mit Blechdeckeln verschlossen, in die für die Rührspindeln passende Löcher geschnitten waren.

Der Zucker wurde vor Verwendung resp. Vermahlung bei 100° getrocknet und zur Sicherheit stets auf Oxymethylfurfurolgehalt geprüft. Soweit vermahlen wurde, geschah dies in einer Kugelmühle. Bei der Ausführung von Polarisationen in sauren Lösungen wurde zur Aufhebung der Mutorotation beim Auffüllen der 100 ccm-Kolben zu jeder Probe 10 ccm 0,5 normale Sodalösung hinzugefügt.

Es folgen hier die genauen Angaben für die einzelnen Versuche:

Invertzucker Nr. 1.

Ausführungsart: Täglich 14 Stunden gerührt.[214])

Bestandteile:

500 g Weißzucker von 0,01725 % Asche,
159 „ 0,3%ige Salzsäure,
also Gesamt-Säurekonzentration . . . . . 0,1 %
Trockensubstanzgehalt . . . . . 75,7 „

Raumtemperatur: im Mittel 16°.

---

[212]) 1 a) S. Text Nr. 6 a. — 1 c: besaß bei einem Trockensubstanzgehalt von 83 % einen Invertzuckergehalt von 84,7 % der Trockensubstanz.

[213]) Die Inversion war nur gering.

[214]) Ca. 60 Umdrehungen in der Minute.

Verlauf der Inversion:

nach 10 Tagen . . . 40,7 % der Trockensubstanz invertiert
„ 15 „ . . . 51,3 „ „ „ „
„ 23 „ . . . 77,3 „ „ „ „
„ 25 „ . . . zu zähem weißen Brei erstarrt.

Nach Neutralisation mit der erforderlichen Menge wasserfreiem Natriumkarbonat besaß die schön weiße Masse einen Invertzuckergehalt von 81,3% der Trockensubstanz.

Invertzucker Nr. 2.

Ausführungsart: Anfangs innig verrührt, dann täglich mit einem Holzstab 2mal durchgerührt.

Bestandteile:

wie bei Nr. 1.

Raumtemperatur:

wie bei Nr. 1.

Verlauf der Inversion:

nach 19 Tagen . . . 77,8 % der Trockensubstanz invertiert
„ 22 „ . . . 86,3 „ „ „ „
„ 35 „ . . . Beginn der Glukosekristallisation.

Der Invertzucker wurde nicht neutralisiert, sondern sauer stehen gelassen. Bei Verwendung nach $2^1/_2$ monatigem Stehen war dann der Invertzuckergehalt (durch Polarisation gemessen) etwas zurückgegangen und betrug 83,7% der Trockensubstanz.

Invertzucker Nr. 3.

Ausführungsart: Täglich 16 Stunden gerührt.[215])

Bestandteile:

640 g Weißzucker von 0,1725 % Asche,
Gesamtsäurekonzentration 2 %,
Trockensubstanzgehalt 75,7 %.

Raumtemperatur; wie bei No. 1.

Verlauf der Inversion:

nach 5 Tagen . . . 66,9 % der Trockensubstanz invertiert
„ 8 „ . . . 92,7 „ „ „ „
„ 10 „ . . . zu zäher weißer Masse erstarrt.

Nach Neutralisation betrug der Invertzuckergehalt des rein weißen, unangenehm salzig schmeckenden Invertzuckers 93,7%.

[215]) Ca. 40 Umdrehungen pro Minute.

Invertzucker Nr. 4.

Ausführungsart: wie Nr. 3.

Bestandteile:

500 g Tangermünder Raffinade von 0,0243 % Asche,
159 „ 0,3 %ige Salzsäure,
also Gesamtsäurekonzentration 0,1 %,
Trockensubstanzgehalt 75,7 %.

Raumtemperatur: wie bei Nr. 1.

Verlauf der Inversion:

nach 5 Tagen . . . 56,3 % der Trockensubstanz invertiert
„ 11 „ . . . 69,1 „ „ „ „
„ 22 „ . . . zu zäher Masse erstarrt.
„ 26 „ . . . nach Neutralisation 91,8 % der Trockensubstanz invertiert.

Invertzucker Nr. 5.

Ausführungsart: wie bei Nr. 2.

Bestandteile:

250 g Weißzucker von 0,06905 % Asche,
129 „ 0,3 %ige Salzsäure,
also Gesamtsäurekonzentration 0,15 %,
Trockensubstanzgehalt 61 %.

Raumtemperatur: im Mittel 18°.

Verlauf der Inversion:

nach 13 Tagen . . . 95,6 % der Trockensubstanz invertiert
„ 39 „ . . . 98,7 „ „ „ „
„ 62 „ . . . 98,9 „ „ „ „

Der Invertzuckersirup blieb flüssig.

Invertzucker Nr. 6.

Ausführungsart: wie bei Nr. 2.

Bestandteile:

250 g Puderzucker (Tangermünder),
79 „ 0,3 %ige Salzsäure,
also Gesamtsäurekonzentration 0,1 %,
Trockensubstanzgehalt 75,7 %.

Raumtemperatur: im Mittel 20°.

Verlauf der Inversion:

nach 12 Tagen . . . 61,6 % der Trockensubstanz invertiert
„ 38 „ . . . 92,1 „ „ „ „

Invertzucker Nr. 7.

Ausführungsart: wie bei Nr. 3.

Bestandteile:

350 g gemahl. Tangermünder Würfelzucker v. 0,0872% Asche,
110,6 „ 0,3%ige Salzsäure,
also Gesamtsäurekonzentration 0,1 %,
Trockensubstanzgehalt 75,7 %.

Raumtemperatur: im Mittel 21°.

Verlauf der Inversion:

nach 14 Tagen . . . 72,3 % der Trockensubstanz invertiert
„ 18 „ . . . 81,1 „ „ „ „
„ 22 „ . . . 86,2 „ „ „ „
„ 24 „ . . . erstarrt und nach Neutralisation 86,7 % der Trockensubstanz invertiert.

III. Herstellung von Invertzuckern mittels Invertase.

In neuerer Zeit sind mehrfach Arbeiten über die Invertierung mittels Invertase ausgeführt und Anregungen für die praktische Verwendung derselben gegeben worden.[216])

Da die Wirksamkeit einer vorhandenen, mindestens ein Jahr alten amerikanischen Handelsinvertaselösung nur noch gering war, wie Versuche betr. Invertierung einer 15%igen Zuckerlösung zeigten, wurde eine frische Invertaselösung bereitet. Es wurden dazu die Vorschriften Nr. 1 und 2 (rasche Autolyse bei Anwendung von Toluol nach Hudson und Verfahren der raschen Autolyse mit Essigestertoluol — oder Toluol allein — unter Neutralisation mit Ammoniak oder Ammoniumphosphat), die R. Willstätter und F. Racke in Liebigs Annalen angeben[217]), kombiniert.

500 g Brauereihefe (Rasse M.) wurden in 500 ccm Wasser eingetragen, mit 25 ccm Toluol vermischt und kräftig durchgeschüttelt. Zur Neutralisation der bald auftretenden Säure wurden 12,5 g $(NH_4)_2HPO_4$ hinzugegeben und das Gemisch bei Zimmertemperatur 7 Tage der Autolyse überlassen. Hierauf wurde durch Faltenfilter filtriert und das Filtrat mittels Bleiacetat von den Eiweißkörpern befreit. Das über-

[216]) S. u. a.: H. v. Euler und J. Laurin, Ztschr. f. physiol. Ch. **108**. 64 (1919) u. **110**, 55 (1920). — L. Michaelis u. M. Rothstein, Biochem. Ztschr. **110**, 217 (1920). — Andrée Chaudun, J. des Fabr. de Sucre 1921, Nr. 39, u. Bull. de l'Ass. des Chim. **38**, 345. — R. Willstätter u. F. Racke, Ann. **425**, 1 (1921) u. **427**, 111 (1922). — R. Willstätter u. K. Kuhn, Ztschr. f. physiol. Ch. **115**, 180. — E. Schmidt, Ztschr. d. Ver. d. Dtsch. Zuck.-Ind. 1924, 727.

[217]) **425**, 53.

schüssige Blei wurde mit Kaliumoxalat (nach Angaben von C. S. Hudson) ausgefällt und schließlich 3 Tage in starken Pergamenttüten, die in fließendem Wasser hingen, zwecks Befreiung von Kaliumoxalat und anderen Verunreinigungen der Dialyse unterworfen. Die von der Dialyse stark gelbe Invertinlösung war nach derselben nur noch schwach gefärbt und wurde unter einer Toluolschicht aufbewahrt.

Mit dieser Invertinlösung wurden folgende Versuche ausgeführt:

Invertzucker Nr. 1: In Anlehnung an die Vorschrift zur Verwendung der amerikanischen Handelsinvertaselösung wurde 1 Liter einer 15%igen Saccharoselösung mit 10 ccm obiger Invertinlösung versetzt und in verstöpselten Flaschen im elektrischen Trockenschrank bei einer Temperatur von 65° sich selbst überlassen. Nach 30 Stunden war der Invertzuckergehalt der schwach gelben Lösung 94,0% der Trockensubstanz. Diese Lösung wurde im Vakuum eingedickt, worauf sie bei einem Trockensubstanzgehalt von 82% einen Invertzuckergehalt von 94,4% besaß, goldbraun gefärbt und sehr wohlschmeckend war.

Invertzucker Nr. 2: In Anlehnung an das Patent von Bruhns (l. c.) wurde eine 75%ige Saccharoselösung mit 25 ccm Invertinlösung versetzt und wie Nr. 1 erwärmt. Nach 30stündigem Stehen betrug der Invertzuckergehalt 34,4% der Trockensubstanz, die Farbe war rötlichbraun.

Invertzucker Nr. 3: Eine 15%ige Saccharoselösung wurde mit 1% Invertinlösung versetzt und 17 Stunden auf 40° erwärmt. Der Invertzuckergehalt betrug dann 65,4%. Die Eindickung geschah wie bei Nr. 1.

Invertzucker Nr. 4: Eine weitere 15%ige Saccharoselösung wurde mit 1% Invertinlösung 20 Stunden auf 65—70° erwärmt und war dann noch farblos. Nach Eindickung auf 76° Bx im Vakuum war sie nur schwach gelb gefärbt.

ε) Bestimmung des Oxymethylfurfurolgehaltes in künstlichen Invertzuckern, Kunsthonigen und Naturhonigen.

Für die verschiedenen hergestellten Invertzucker, sowie eine Reihe von Kunsthonigen und Naturhonigen wurde nun der Oxymethylfurfurolgehalt bestimmt.

Dazu wurden Proben von je 50 g in der oben unter II genau beschriebenen Weise mit Essigester extrahiert und der Essigesterauszug wie dort weiter behandelt. Der so erhaltene Rückstand wurde mit 5 ccm dest. Wasser aufgenommen und das Porzellanschälchen mit der zuzusetzenden NaOH-Lösung nochmals ausgespült. Die Titration geschah nach der ausgearbeiteten, oben beschriebenen Methode.[218])

[218]) S. S. 50.

Es wurden stets Leertitrationen ausgeführt und die Differenzen mit diesen als Verbrauch durch Oxymethylfurfurol genommen. Der Faktor der Natriumthiosulfatlösung wurde wiederholt mit umkristallisiertem Kaliumdichromat bestimmt, und der Verbrauch danach stets auf genau $n/_{20}$ Lösung berechnet.

Soweit erhitzt wurde, geschah dieses im elektrischen Trockenschrank und wurde derselbe schon vor Hineinstellen der fertig abgewogenen Proben auf die gewünschte Temperatur gebracht.

I. Bestimmung des Oxymethylfurfurolgehaltes in künstlichen Invertzuckern.

Tabelle I.

Auf kaltem Wege hergestellte Invertzucker.

Nr.[219])	Zugesetzt ca. n/10 Jodlösung ccm	Verbrauch n/20 Thios.[220]) ccm	dito Mittelwert ccm	durch Oxymethylfurf. verbr. Jod mg	Nachgewiesenes Oxymethylfurfurol mg
1	5	0,45	0,31	2,0	1,4
1	5	0,17			
2	5	4,30	4,26	27,1	15,1
2	5	4,22			
3	5	5,78	5,58	35,5	18,8
3	5	5,47			
4	5	1,19	1,25	7,6	4,8
4	5	1,31			
5	5	3,55	3,87	24,6	13,1
5	5	4,18			
6	5	0,93	1,235	7,8	4,8
6	5	1,54			
7	5	0,01	1,085	6,87	4,3
7	5	1,26			

Tabelle II.

In Anlehnung an Verfahren der Praxis hergestellte Invertzucker.

Invert-Zucker Nr.[221])	Angewandte Säure	zugesetzte n/10 Jodlös. ccm	Verbrauch n/20 Thios. ccm	dito Mittelwert ccm	durch Oxymethylfurf. verbr. Jod mg	nachgewies. Oxymethylfurfurol mg
1a	Citronensäure[222])	5	8,76	8,37	51,1	28,3
1a	„	5	7,98			

[219]) S. Text.

[220]) Differenz gegen Leerversuch.

[221]) S. Tab. IV a. S. 92.

[222]) Nach Vorschrift Herzfeld.

Noch Tabelle II.

Invert-zucker Nr.	Angewandte Säure	zugesetzte n/10 Jodlös. ccm	Verbrauch n/20 Thios. ccm	dito Mittelwert ccm	durch Oxy-methylfurf. verbr. Jod mg	nachgewies. Oxymethyl-furfurol mg
1b	Citronensäure	5	1,62	1,60	10,16	5,4
1b	„	5	1,58			
1c	Citronensäure[323])	5	1,86	1,975	12,54	6,6
1c	„	5	2,09			
2	Ameisensäure	5	1,66	1,42	9,02	4,8
2	„	5	1,18			
3	Milchsäure	5	1,20	1,25	7,93	4,2
3	„	5	1,29			
4	Weinsäure	5	1,02	1,01	6,41	3,7
4	„	5	1,00			
5	Salzsäure (1 Std.)	5	1,06			
5	„	5	1,16	1,21	7,68	4,1
5	„	5	1,40			
6	Schwefelsäure (1 Std.)	5	4,91	4,565	28,1	15,4
6	„	5	4,22			
7	Salzsäure (3¼ Std.)	5	9,62	9,48	60,2	32,0
7	„	5	9,34			
8	Schwefelsäure (2¼ Std.)	5	7,34	7,135	45,01	24,1
8	„	5	6,93			
9	Schweflige Säure	5	0,34	0,345	2,19	1,1
9	„	5	0,35			

Tabelle III.

Mittels Invertase hergestellte Invertzucker.

Invert-Zucker Nr.[224])	Zugesetzte ca. n/10 Jodlösung ccm	Verbrauch n/20 Thios. ccm	dito Mittel-wert ccm	durch Oxy-methylfurf. verbr. Jod mg	Nachgewiesenes Oxymethyl-furfurol mg
1	5	5,56	5,82	36,96	19,6
1	5	6,08			
2	5	1,50	1,47	9,33	4,9
2	5	1,38			
3	5	3,44	3,57	22,66	12,0
3	5	3,70			
4	5	2,47	2,39	15,18	8,0
4	5	2,31			

[223]) Nach amerikanischem Patent.

[224]) S. Text S. 92 ff.

II. Bestimmung des Oxymethylfurfurolgehaltes in Kunthonigen.

Tabelle IV.

Nr.	Marke	Hersteller	Zuges. n/10 Jodlösung ccm	Verbr. n/20 Thios. ccm	dito Mittelwert ccm	durch Oxymethylf. verbr. Jod mg	nachgew. Oxymeth.-furfurol mg
1	Megusta	Deutsch-niederländische Honigverwertungs-Ges., Erdmannshof[225])	5	0,21	0,26	1,64	0,9
1			5	0,31			
2	Manna	Fritz Strehlow, Berlin SW	5	7,52	7,535	47,84	25,4
2			5	7,55			
3	Heida	Zuckerraffinerie Tangermünde[226])	5	4,48	4,18	26,44	14,1
3			5	3,88			
4	Ravia	Rhein. Aktienverein für Zuckerfabrikation in Alten[227])	5	9,55	9,53	60,3	37,5
4			5	9,53			
4			5	9,50			
5	„Es ist erreicht"	Nährmittelwerke Th. Zinck, Leipzig	5	9,38	9,31	59,2	31,3
5			5	9,26			
5			5	9,30			
6	Adler	F. Till, Berlin SO.	5	3,26	2,88	18,29	9,4
6			5	2,50			
7	Hindenburg	Boye, Magdeburg	5	4,36	4,80	30,48	16,2
7			5	5,24			
8	Schutzmarke: Schwerter	Gebr. Langelüttje, Meißen	5	7,18	7,95	50,6	26,8
8			5	8,41			
8			5	8,25			

III. Bestimmung des Oxymethylfurfurolgehaltes von Naturhonigen des Handels.

Tabelle V.

Nr.	Händler resp. Imker	Konsistenz	n/10 Jodlösung ccm	Verbr. n/20 Thios. ccm	Mittelwert ccm	durch Oxymethylf. verbr. Jod mg	nachgew. Oxymeth.-furfurol mg
1	Gühler, Berlin-Treptow	zähflüssig, leicht getrübt	5	1,93	1,40	8,9	4,73
1			5	1,87			
2	dito	kandiert	5	2,78	2,52	16,0	8,52
2			5	2,26			
3	Nook, Berlin	dünnflüssig, leicht getrübt	5	1,46	1,365	8,67	4,63
3			5	1,27			
4	Allner & Schwabe, Berlin SW.	zähflüssig, leicht getrübt	5	1,61	1,05	6,6	3,54
4			5	1,49			

[225]) „Aus Invertzucker unter Zusatz von Honig bereitet". Im Glas, sehr dünnflüssig, nur wenig Glukose auskristallisiert.

[226]) Sehr weich, unansehnlich. Aus Kandisablauf hergestellt.

[227]) Weiß, fest.

Noch Tabelle V.

Nr.	Händler resp. Imker	Konsistenz	n/10 Jodlösung ccm	Verbr. n/20 Thios. ccm	Mittelwert ccm	durch Oxymethylf. verbr. Jod mg	nachgew. Oxymeth.-furfurol mg
5	F. Strehlow,	etwas Kristalle	5	2,13	2,26	14,3	4,83
5	Berlin SW.	enthaltend	5	2,38			
6	F. Dünkler,	zähflüssig,	5	2,14	2,445	15,5	8,25
6	Berlin N.	leicht getrübt	5	2,75			
7	Import-Honig	größtenteils	5	2,20	1,655	7,40	5,58
7	aus Valparaiso	kandiert[228])	5	1,11			
8	„Echter Bienen-		5	0,99			
8	honig“	dito	5	1,28	1,31	8,31	4,43
8	(ohne Firma)[229])		5	1,56			
9	Hausierer-Honig	dito	5	5,25		33,33	17,73

IV. Bestimmung des Oxymethylfurfurolgehaltes von nicht unbedingt zuverlässigen Imkerhonigen.

Tabelle VI.

Nr.	Imker	Erzeugungsort	Konsistenz	Blüte, Erntejahr	n/10 Jodlösung ccm	Verbr. n/20 Thios. ccm	Mittelwert mg	durch Oxymethylf. verbr. Jod mg	nachgew. Oxymeth.-furfurol mg
1	Lehrerverein	Belgard i. Pom.	kandiert	Raps?	2,5	3,78	3,825	24,18	12,92
1	Belgard				2,5	3,87			
2	?	Finkenwalde			5	4,09	3,755	23,84	12,67
2		i. Pom.	„	.	5	3,42			
3	Stäheli	Thurgau, Schw.	kand.[230])	.	5	2,54	.	16,12	8,57
4	Filippe	Salo a. Gardasee	teilweise kand.[231])	.	5	3,23	.	20,51	10,93
5	„	„	kandiert	.	5	2,01	.	12,70	6,79
6	P. Helms[232])	Alt-Schopau bei		Raps?	2,5	2,26	2,105	13,33	7,12
6		Falkenbg., Mckl.	„	1924	2,5	1,95			
7	M. Wolter[232])	Preetz i. Mcklb.	„	1924	5	4,46	4,69	29,78	15,87
7					5	3,92			
8	Jasmieth[232])	Gernslow bei			5	2,77	3,025	19,20	10,24
8		Zehne i. Mcklb.	„	1924	5	3,28			
9	Passehl[232])	Dassow			5	2,06	2,21	14,03	7,46
9		i. Mecklb.	„	1924	5	2,36			
10	?	Lünebg. Heide	i. d. Wabe	1923	5	4,05	.	25,71	13,69

[228]) Unansehnlich dunkel gefärbt.

[229]) Wie er vielfach in kleinen Läden Berlins verkauft wird.

[230]) Intensiv gelb gefärbt.

[231]) Geschmack unausgeprägt.

[232]) Honige, wie sie der Großhändler vom Imker erhielt, direkt den plombierten Blechgefäßen des Versandes entnommen.

V. Bestimmung des Oxymethylfurfurolgehaltes von unbedingt zuverlässigen[233]) Imkerhonigen.

Tabelle VII.

Unerhitzte Honige.

Nr.	Imker	Erzeugungsort	Konsistenz	Blüte, Erntejahr	n/10 Jodlösung ccm	Verbr. n/20 Thios ccm	Mittelwert ccm	durch Oxymethylf. verbr. Jod mg	nachgew. Oxymeth.-furfurol mg
1	Apel	Treuenbrietzen Mark	kandiert	1923	5	2,98	3,27	20,76	11,7
1					5	3,56			
2	"	"	großenteils kandiert	Obst und Weißklee, 1924	5	4,07	4,11	26,13	13,92
2					5	4,16			
3	H. Tonn	Labö in Holst.	kandiert	Raps, 1924	5	1,39	1,35	8,57	4,56
3					5	1,31			
4	Inst. f. Bienenkunde[234])	Berlin-Dahlem	zähflüssig, leicht trüb	Akazie m. etwas Obst, 1924	2,5	2,53	2,605	16,54	8,81
4					2,5	2,68			
5	"	"	"	Linde m. etwas Akazie u. Alpenkräuter, 1924	5	1,90	2,14	13,58	7,23
5					5	2,02			
6	Joh. Mayer	Umkirch bei Freiburg i. Br.	zähflüssig	vorwiegend Akazie, 1924	5	2,52	2,38	15,14	8,04
6					5	2,24			
7	"	Welchental bei Freiburg i. Br.	"	Weißtanne, 1924[235])	5	2,63	2,56	16,27	8,64
7					5	2,49			
8	O. Lorenz	Eisenberg in Thüringen	großenteils kandiert	Senf, Juni 1924	5	1,89	1,94	12,33	6,56
8					5	1,99			
9	Köppen	Wusterhausen a. Dosse	kandiert	Gemisch, Juni 1924	5	2,46	2,575	16,36	8,71
9					5	2,69			
10	"	"	"	Linde[236]) Juni 1924	5	2,59	2,74	17,39	9,26
10					5	2,89			
11	?	Pommern	flüssig	? 1924	5	2,08	2,175	13,83	7,37
11					5	2,27			
12	H. Lüftenegger	Prutz in Tirol[237])	kandiert	Tiroler Gebirgshonig, 1924	5	1,86	1,81	11,48	6,12
12					5	1,76			
13	"	Pfunds in Tirol[238])	"	August-Ernte 1924	5	1,81	1,81	11,48	6,12
13					5	1,81			
14	"	Kaunsertal in Tirol[239])	"	Alpenwiesenblüte 1924	5	1,47	1,58	10,03	5,33
14					5	1,69			
15	"	Fiss in Tirol[240])	"	"	5	1,01	1,125	7,13	3,80
15					5	1,24			

[233]) Durch Vermittelung des Vorstehers des Inst. f. Bienenkunde in Berlin, Herrn Prof. Armbruster, und von persönlichen Bekannten.

[234]) Der landwirtsch. Hochschule Berlin.

[235]) Farbe braunoliv.

[236]) Extra rein.

[237]) Stand 870 m über N. N.

[238]) Stand 1000 m über N. N.

[239]) Stand 1200 m über N. N.

[240]) Stand 1400 m über N. N.

Noch Tabelle VII.

Nr.	Imker	Erzeugungsort	Konsistenz	Blüte, Erntejahr	n/10 Jodlösung ccm	Verbr. n/20 Thios.[242] ccm	Mittelwert ccm	durch Oxymethylf. verbr. Jod mg	nachgew. Oxymeth.-furfurol mg
16	Institut für	Berlin-Dahlem	dünn-	Bokharaklee,	5	0,92	0,94	5,97	2,00
16	Bienenkunde		flüssig[241]	Sept. 1924	5	0,96			
17	Müller	Köslin	kandiert	Hederich 1923	6	1,07	1,29	15,89	8,47
17					6	1,51[242]			
18	Fachs	„	„	Blüt.-Schleuder-	6	0,91	0,87	10,7	5,70
18				honig, gem.	6	0,83			
19	Lüdtke	„	„	Verschiedene	5	1,23	1,145	14,11	7,52
19				Blüten	5	1,06			
20	Heinrich	„	„	Mischhonig	5	0,66	0,81	9,95	5,30
20					5	0,96			
21	Lehrer	Barzlin,		Wiesenblüten,	5	1,33	1,375	17,1	9,11
21	Setzpfand	Kr. Köslin	„	Juni-Juli 1924	5	1,42			
22	Platen	„	zähflüssig	Mischhonig[243]	5	1,19	1,055	13,0	6,93
22			hell	1924	5	0,92			
23	?	Köslin	„	Mischhonig,	5	0,89	0,82	10,2	5,43
23				Juni 1924	5	0,75			
24	Dr. Ernst	Hamburg	zum Teil	.	5	1,05	1,12	13,8	7,35
24	Sandow		kandiert		5	1,19			
25	Nr. 12	.	.	.	5	1,19	1,19	14,63	7,79
25	5 Mon. später				5	1,19			
26	Nr. 13	.	.	.	5	1,35	1,37	16,88	8,99
26	5 Mon. später				5	1,39			
27	Nr. 14	.	.	.	5	0,93	0,85	10,52	5,61
27	5 Mon. später				5	0,77			
28	Nr. 15	.	.	.	5	0,93	1,07	13,2	7,03
28	5 Mon. später				5	1,21			
29	Nr. 16	.	.	.	5	0,93	0,835	10,4	5,54
29	5 Mon. später				5	0,74			
30	Nr. 2	.	.	.	5	1,35	1,39	17,48	9,31
30	5 Mon. später				5	1,43			
31	Landesverband	Preetz i. Holst.	fest, dunkel	Heide u. Buch-	5	1,73	1,735	21,42	11,41
31	f. Bienenzucht			weizen, 1924[244]	5	1,74			
32	„	„	zähflüssig	Linde u. Klee[245]	5	1,08	1,15	14,17	7,38
32				1924	5	1,22			
33	Penshorn	Hoetzingen	flüssig,	Heideh. v. niedr.	5	2,08	2,025	24,64	13,13
33		in Hann.	dunkel	gel. Moorh.[245]	5	1,97			
34	Lehrer	Breitenstein	kandiert,	Mischhonig,	5	1,63	1,62	19,98	10,65
34	Ninnemann	i. d. Neumark	hellgelb	Sommer 1924	5	1,61			

[241]) 24,8 % Wassergehalt!
[242]) f = 0,97075 von Nr. 17 ab.
[243]) Wahrscheinlich Roggen-Honigtau enthaltend.
[244]) Stark wachshaltig.
[245]) Gegoren.

Tabelle VIII.

$^3/_4$ Stunde auf 80° erwärmt.

Nr.	Erhitzter Honig	n/10 Jodlösung ccm	Verbrauch n/20 Thios. ccm	Mittelwert ccm	durch Oxymeth.-furfurol verbr. Jod mg	nachgew. Oxymeth.-furfurol mg	Diff. gegen unerh. Oxymeth.-furfurol mg	dito Proz. von unerh.
1	Nr. 1	5	2,56	2,75	17,47	9,28	— 2,42	— 20,7
1	Tab. VII	5	2,94					
2	Nr. 2	5	3,75	3,865	24,60	13,07	— 0,85	— 6,12
2	Tab. VII	5	3,98					
3	Nr. 3	5	1,05	1,075	6,83	3,64	+ 0,82	+ 17,9
3	Tab. VII	5	1,10					
4	Nr. 4	5	1,45	1,36	8,64	4,58	— 4,23	— 46,8
4	Tab. VII	5	1,27					
5	Nr. 5	5	2,29	2,145	13,63	7,25	+ 0,02	+ 0,2
5	Tab. VII	5	2,00					
6	Nr. 2	5	2,85	2,79	17,76	9,44	— 3,32	— 26,2
6	Tab. IV	5	2,63					
7	Nr. 6 Tab. IV	5	1,79	—	11,38	6,11	— 1,01	— 14,2
8	Nr. 7	5	4,43	4,365	27,72	14,74	— 1,13	— 7,1
8	Tab. IV	5	4,30					
9	Nr. 8	5	2,71	2,71	17,21	9,16	— 1,08	— 8,7
9	Tab. IV	5	2,71					
10	Nr. 9	5	2,37	2,415	15,33	8,16	+ 0,70	+ 9,4
10	Tab. IV	5	2,46					

Tabelle IX.

1 Stunde auf 100° erwärmt.

Nr.	Erhitzter Honig	n/10 Jodlösung ccm	Verbrauch n/20 Thios. ccm	Mittelwert ccm	durch Oxymeth.-furfurol verbr. Jod mg	nachgew. Oxymeth.-furfurol mg	Diff. gegen unerh. Oxymeth.-furfurol mg	dito Proz. von unerh.
1	Nr. 1 Tab. VII	5	3,66	—	23,24	12,37	+ 0,67	+ 5,7
2	Nr. 2	5	4,39	4,44	28,24	14,98	+ 1,06	+ 7,6
2	Tab. VII	5	4,49					
3	Nr. 4 Tab. VII	5	2,59	—	16,47	8,76	— 0,05	— 0,6
4	Nr. 5	5	1,88	1,90	12,06	6,43	— 0,80	— 11,1
4	Tab. VII	5	1,92					
5	Nr. 2	5	2,70	2,665	16,88	9,02	— 3,65	— 28,8
5	Tab. VI	5	2,63					
6	Nr. 6	5	2,93	2,98	18,95	10,06	+ 2,02	+ 25,2
6	Tab. VII	5	3,03					
7	Nr. 7	5	2,79	2,945	18,70	9,97	+ 1,33	+ 15,4
7	Tab. VII	5	3,10					

Noch Tabelle IX.

Nr.	Erhitzter Honig	n/10 Jodlösung ccm	Verbrauch n/20 Thios. ccm	Mittelwert ccm	durch Oxymeth.-furfurol verbr Jod mg	nachgew. Oxymeth.-furfurol mg	Diff. gegen unerh. Oxymeth.-furfurol mg	dito Proz. von unerh.
8	Nr. 8 Tab. VII	5	1,89	—	12,03	6 38	— 0,18	— 2,7
9	Nr. 9	5	2,14	2,02	12,83	12,83	— 1,88	— 21,6
9	Tab. VII	5	1,90					
10	Nr. 10	5	1,26	1,385	8,78	4,68	— 4,58	— 49,4
10	Tab. VII	5	1,51					
11	Nr. 11	5	2,78	2,495	15,84	8,44	+ 1,07	+ 14,5
11	Tab. VII	5	2,21					
12	Nr. 3 Tab. VI	5	2,75	—	17,47	9,28	+ 0,71	+ 8,3
13	Nr. 12	5	2,02	2,065	13,12	6,97	+ 0,85	+ 13,9
13	Tab. VII	5	2,11					
14	Nr. 13	5	1,89	1,87	11,87	6,32	+ 0,20	+ 3,27
14	Tab. VII	5	1,85					
15	Nr. 14	5	1,91	1,95	12,39	6,59	+ 1,26	+ 23,7
15	Tab. VII	5	1,99					
16	Nr. 15	5	1,28	1,35	8,57	4,56	+ 0,76	+ 20
16	Tab. VII	5	1,42					
17	Nr. 16	5	1,41	1,445	9,18	4,88	+ 2,88	+ 143
17	Tab. VII	5	1,48					
18	Nr. 17	5	1,30	1,36	16,2 [247])	8,63	+ 0,16	+ 1,9
18	Tab. VII	5	1,42					
19	Nr. 18	5	1,01	1,115	13,78	7,34	+ 1,64	+ 28,8
19	Tab. VII	5	1,22					
20	Nr. 19 Tb. VII	5	1,20	1,20	15,16	8,08	+ 0,56	+ 7,4
21	Nr. 21 Tb. VII	5	1,34	1,34	16,58	8,83	— 0,28	— 3,7
22	Nr. 23	5	1,32	1,27	15,6	8,31	+ 2,88	+ 53,0
22	Tab. VII	5	1,22					
23	Nr. 31	5	1,58	1,615	19,9	10,60	— 0,81	— 7,2
23	Tab. VII	5	1,65					
24	Nr. 32	5	1,59	1,525	18,77	10,00	+ 2,62	+ 35,5
24	Tab. VII	5	1,46					
25	Nr. 33 Tb. VII	5	1,94	1,94	23,84	12,70	— 0,43	— 3,3
26	Nr. 30	5	1,34	1,32	16,3	8,68	— 0,63	— 6,8
26	Tab. VII	5	1,30					
27	Nr. 29	5	1,08	1,095	13,52	7,20	+ 1,66	+ 30,0
27	Tab. VII	5	1,11					
28	Nr. 28	5	1,04	1,035	12,7	6,77	— 0,26	— 3,7
28	Tab. VII	5	1,03					
29	Nr. 34	5	1,48	1,46	17,83	9,50	— 1,15	— 10,8
29	Tab. VII	5	1,44					

[247]) f = 0,97075.

Anhang.

I. Der Oxymethylfurfurolgehalt Schering'scher Lävulose und die Aetherlöslichkeit derselben.

1. Der Oxymethylfurfurolgehalt Schering'scher Lävulose.

Da die Lävulose von Schering (Berlin) einen leicht bräunlichen Farbton besaß, der auf Zersetzung hindeutete, wurde vermutet, daß diese Lävulose, die nicht trocken sondern von klebrig zäher Beschaffenheit ist (im Gegensatz zur Lävulose von Merck), oxymethylfurfurolhaltig ist. Diese Vermutung lag um so näher, als bei der Herstellung der Scheringschen Lävulose laut Patent Nr. 76 627 vom 8. April 1892 „für die Herstellung von Lävulose solche Lösungen (von zersetztem Kalklävulosat und Lävulose nämlich) unter Zusatz einer solchen Menge von Säure, namentlich organischer Säuren, bzw. Phosphorsäure und Borsäure eingedampft werden, daß die eingedampfte Lävuloselösung noch sauer ist". Bei der leichten Zersetzlichkeit ist dabei — selbst wenn, wie es der Fall ist, das Eindampfen im Vakuum stattfindet — die Bildung einer geringen Menge von Oxymethylfurfurol sehr wohl möglich.

Um Aufschluß über diese Frage zu erhalten, wurde folgende Versuchsreihe ausgeführt:

2 g Lävulose wurden mit 10 ccm Essigester gut verrührt und unter häufigem Umschütteln bei 22° stehen gelassen. Nach verschieden langem Stehen (s. Tabelle) wurde der Essigester abgegossen, die filtrierte Lösung im Porzellanschälchen bei 40° eingedunstet, mit 1 ccm Wasser aufgenommen und im Reagenzglas mit 3 Tropfen Resorcinätherlösung und 5 ccm 10%iger Salzsäure versetzt. Es wurde zu wiederholten Malen die gleiche Lävulosemenge ausgezogen, so daß sie bei Ausführung des Versuches Nr. 7 zuvor bereits 6 mal mit Essigester extrahiert worden war (s. Tabelle I).

Tabelle I.

Extrakt.-Nr.	Dauer des Stehens mit Essigester Min.	beginn. Rötung nach Min.	Färbung nach 20 Stunden	Färbung nach 48 Stunden	Färbung nach 4 Tagen
1	30	2	hellrosa	unverändert	unverändert
2	30	3	schwachrosa	„	„
3	40	—	gelbl. Schimmer	„	„
4	60	—	farblos	„	„
5	120	—	„	„	„
6	100	—	„	„	„
7	16 Std.	—	„	„	„

Kontrollversuch: 2 mg Oxymethylfurfurol, in 1 ccm trockenem Essigester gelöst und wie oben mit 5 ccm 10%iger Salzsäure und 5 Tropfen Resorcinätherlösung versetzt und gut durchgeschüttelt gaben bereits nach einer halben Stunde hellrosa, nach 2 Stunden kirschrote Färbung der Lösung.

Die Versuche zeigten, daß zwar bei den ersten Extraktionen geringe, von einer Extraktion zur nächsten abnehmende Rotfärbungen auftraten, daß aber bereits nach dreimaliger Extraktion keinerlei Färbung mehr eintrat. Es ist deshalb nicht möglich, daß die Färbung durch gelöste Lävulose hervorgerufen wird.

Vielmehr ist der Grund dafür in geringen Mengen Oxymethylfurfurol zu suchen, die die Scheringsche Lävulose enthält, und die bereits durch dreimalige Extraktion vollkommen ausgezogen werden, so daß dann keine Färbung mehr eintritt.

Scheringsche Lävulose enthält also infolge der Darstellungsweise derselben eine geringe Menge Oxymethylfurfurol. Diese Tatsache kann wichtig sein, wenn z. B. bei Löslichkeiten diese Lävulose nachgewiesen werden soll durch die Reaktion von Seliwanoff[248]), die ja nach v. Ekenstein und Blanksma[249]) auf der Anwesenheit von Oxymethylfurfurol beruht, also keine Sicherheit dafür gibt, daß tatsächlich Lävulose und nicht Oxymethylfurfurol die Färbung verursacht.

2. *Die Aetherlöslichkeit Schering'scher Lävulose.*

Um festzustellen, ob die in der Literatur angegebene und für Lävulose Merck puriss. bestätigte Aetherlöslichkeit der Lävulose[250]) auch für das Erzeugnis von Schering gilt, wurde eine entsprechende Versuchsreihe ausgeführt, wobei der festgestellte Oxymethylfurfurolgehalt dieser Lävulose berücksichtigt wurde. 10 g Scheringscher Lävulose wurden fein zerrieben (soweit dieses bei der klebrigzähen Beschaffenheit derselben möglich ist) und tüchtig mit 30 g über Natrium aufbewahrten Aethers verrührt. Unter verschiedentlichem Umrühren wurde dieses Gemisch ca. $^1/_4$ Stunde stehen gelassen, dann abgegossen, filtriert und mittels der Resorcinprobe auf Lävulose untersucht. Der gleiche Prozeß wurde mit ein und derselben Substanz mehrmals wiederholt. (Tabelle II.)

Die etwas stärkere Färbung des ersten Aetherauszuges beruht offenbar auf dem Oxymethylfurfurolgehalt der Lävulose, doch zeigen die folgenden Extraktionen 2—7 mit ihrer vollkommenen Konstanz der Farb-

[248]) Ber. 20, 181.
[249]) Ch. Weekblad 1909, Nr. 14.
[250]) S. S. 81.

Tabelle II.

Extrakt.-Nr.	Dauer des Stehens mit Äther Min.	Veränderung nach Zugabe von 3 Tropfen Resorcin-Ätherlös. und dem doppelten Volumen (des Auszuges) 37%iger Salzsäure	Färbung nach ½ Std.
1	15	nach wenigen Sek. leicht rosa	dunkelrosa
2	15	„	rosa (etwas heller als 1)
3	15	„	„
4	15	„	„
5	15	„	„
6	40	„	„
7	60	„	„

intensität bei Ausführung der Resorcinprobe, daß Scheringsche Lävulose in gleicher Weise wie Lävulose Merck puriss. in wasserfreiem Aether löslich ist, wenn auch in sehr geringem Maße.

II. Versuche zur synthetischen Darstellung des Oxymethylfurfurols.

1. Theoretischer Teil.

Wie bekannt, zeigt Furfurol in seinem Verhalten vielfach Analogie mit dem Benzaldehyd.[251]) So entsteht aus ihm bei der Cannizaroschen Reaktion analog der Bildung des Benzylalkohols aus Benzaldehyd Furanalkohol.[252]) Ein dem Oxymethylfurfurol analoges Benzolderivat, ein „Oxymethyl-Benzaldehyd" ist in der Literatur bisher nicht bekannt. Es ist aber wohl möglich, daß eine Bildung des Oxymethylfurfurols aus Furanalkohol analog der Bildung des Oxybenzaldehydes aus Phenol mittels der Synthese von Reimer-Tiemann oder Gattermann möglich ist, zumal sich das Oxymethylfurfurol in einigen Eigenschaften analog dem Salicylaldehyd, also einem Oxyaldehyd der Benzolreihe verhält, so hinsichtlich der Gelbfärbung der Haut und der Löslichkeit in Alkali mit intensiv gelber Farbe.[253])

2. Praktischer Teil.

a) Versuch der Darstellung von Oxymethylfurfurol nach der Oxaldehydsynthese von Reimer-Tiemann.

Bei der Oxaldehydsynthese nach Reimer-Tiemann[254]) ist für die Darstellung des Oxymethylfurfurols Furanalkohol entsprechend dem Phenol für die Darstellung von Salicylaldehyd erforderlich. Dieser

[251]) S. u. a.: Bernthsen, Kz. Lehrb. d. organ. Ch. 15. Aufl., S. 567. — Middendorp, Uebers. S. 342 u. S. 368.

[252]) Bernthsen, S. 567. — M. (l. c.).

[253]) Middendorp, l. c.; eigene Versuche.

[254]) Gattermann, Praxis d. org. Chemikers, 16. Aufl., S. 317.

mußte zunächst dargestellt werden, was nach den Angaben von E. Erdmann[255]) geschah. Die Ausbeute betrug ca. 70% der Theorie.

Unter Verwendung dieses Furanalkohols an Stelle des Phenols. wurde die Reaktion zu Anfang genau so ausgeführt, wie für die Darstellung von Salicylaldehyd angegeben.[256]) Nach Beendigung der Reaktion wurde aus dem alkalischen Gemisch mittels Wasserdampfs zunächst das Chloroform abgetrieben. Hierauf wurde mit Schwefelsäure angesäuert, und wurden mit Wasserdampf ca. 400 ccm überdestilliert.

Das Destillat aus der alkalischen sowohl wie aus der sauren Lösung und der — zum Teil wie bei der Salicylaldehyddarstellung verharzte — Rückstand wurden getrennt auf die Anwesenheit von Oxymethylfurfurol untersucht.

Die Untersuchung geschah mittels der Resorcinprobe und des spektroskopischen Nachweises der Diphenylaminverbindung des Oxymethylfurfurols, die Middendorp[257]) für die Unterscheidung des letzteren vom Furfurol angibt. Für diese spektroskopische Untersuchung wurde zum Vergleich eine Lösung der Verbindung aus Diphenylamin und Oxymethylfurfurol in Alkohol hergestellt, die genau das von M. angegebene Absorptionsspektrum zeigte. Für das verwendete Spektroskop wurde durch Bestimmung der Absorptionslinien verschiedener Salze die Kurve für die Abhängigkeit von der Skalateilung aufgestellt, um die zu jeder Skalaablesung zugehörigen Wellenlängen sofort daraus ablesen zu können.[258])

Es konnte jedoch selbst mittels dieser beiden empfindlichen Reaktionen auf Oxymethylfurfurol kein solches nachgewiesen werden; wahrscheinlich ist es unter dem Einfluß der Natronlauge unmittelbar nach seiner Bildung verharzt worden. Es zeigt sich somit auch hier wieder die starke Reaktionsfähigkeit des Oxymethylfurfurols.

β) Versuch der Darstellung von Oxymethylfurfurol nach der abgeänderten Gattermannschen Oxaldehydsynthese.

Die Gattermannsche Methode zur Synthese von Oxaldehyden[259]) gelangte in der neuerdings von R. Adams und J. Levine[260]) abgeänderten Form zur Anwendung. Es wird hierbei die Reaktion mittels Zinkcyanid herbeigeführt, und so das unangenehme Arbeiten mit Blausäure vermieden.

---

[255]) Ber. **35**, 1855 (1902).

[256]) Gattermann, l. c.

[257]) Uebers. S. 415 u. 428.

[258]) S. a. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. S. 293. — J. Formànek, Die qualit. Spektral-Analyse S. 52.

[259]) Ber. **31**, 1766, u. Ann. **357**, 313.

[260]) J. of the Am. Soc. **45**, 2373, 1923, Bd. II.

Das erforderliche Zinkcyanid wurde genau nach der Vorschrift von A. und L. dargestellt, indem zu einer Natriumcyanidlösung, die unmittelbar zuvor mittels Magnesiumchlorid gereinigt worden war, eine Lösung von Zinkchlorid in Alkohol gefügt und das ausfallende Zinkcyanid nach Vorschrift gereinigt wurde.

Die Synthese wurde ebenfalls genau nach den Angaben von A. und L. (l. c.) ausgeführt.

20 g Furanalkohol, der nach der Vorschrift von E. Erdmann[261]) dargestellt worden war, wurden in der vorgeschriebenen Apparatur in 150 ccm trockenem Aether gelöst und mit 35,9 g Zinkcyanid versetzt. Hierauf wurde unter Anstellen des Rührwerks schnell gasförmige Salzsäure eingeleitet. Die Reaktion wurde nach 2 Stunden unterbrochen und der Aether von dem Rückstand, der das salzsaure Imid enthalten sollte, abgegossen.

Zur Zersetzung des Imids wurde, wie von A. und L. für die Darstellung des Resorcylaldehyds angegeben, mit 100 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, und später vom Rückstand abfiltriert.

Bei Anwendung der gleichen Untersuchungsmethoden, wie bei der Reimer-Tiemannschen Synthese angegeben[262]) ließ sich jedoch weder in dem Filtrat noch im Rückstand Oxymethylfurfurol nachweisen; wahrscheinlich tritt auch hier Kondensation, die durch das Cyanid verursacht wird, ein.

III. Versuche zur Bildung von Kondensationsprodukten des Oxymethylfurfurols.

Vom Furfurol sind eine große Anzahl von Kondensationsprodukten bekannt, die durch Erhitzen mit Phenolen, Alkalien, Salzen, Ketonen, Aminen etc., evtl. unter Zusatz von Säure, erhalten werden und in neuerer Zeit vielfache Verwendung als Farbstoffe, Lacke, hartgummiähnliche Massen, Vulkanisationsbeschleuniger, Lösungs- und Gelatinierungsmitel für Zellulosederivate etc. finden.

Da das Oxymethylfurfurol noch reaktionsfähiger ist, als das Furfurol, und noch stärker zu Kondensierungen neigt, wurden eine Reihe von Versuchen zur Kondensierung des Oxymethylfurfurols ausgeführt. Soweit die Kondensationsprodukte hierzu geeignet schienen, wurden auch Proben auf Papier und Holz aufgetragen. Einige dieser Proben bildeten schöne Farblacke.

Eine Uebersicht über die ausgeführten Versuche und ihre Ergebnisse gibt folgende Tabelle.

[261]) Ber. **35**, 1855 (1902).
[262]) S. S. 107.

Nr.	Zusatz	Kondensationsmittel	Verlauf der Reaktion	Endgültiges Produkt
1a	Phenol	Erhitzt	Bis 250° erhitzt	Dunkler rotbrauner Sirup
b	„	HCl	„ 180° „	Schwärzl. Verharzungs-Produkt
c	„	NaOH	„ 200° „	Dünner dunkelbraun-gelber Sirup
2	Dinitrophenol	HCl	Zusatz der Salzsäure rief Braunfärbung hervor, nach Kochen wurde das Reaktionsgemisch ölig	Dunkel-braun-grüner Lack
3	m-Kresol	HCl	Beim Zusatz der Säure sofort Rotfärbung, beim Erhitzen bildet sich ein Oel	Roter, öliger Lack
4	o-Kresol	HCl	Wird rot, dann grün	Zähes, grünes Oel
5	Aminophenol	H_2SO_4	Wurde beim Erhitzen schnell fest	Dunkelrotbraunes Verharzungsprodukt
6	β-Naphtol	HCl	Säurezusatz ruft sofort Rotfärbung hervor	Dunkelgrüner Lack
7	Thymol	HCl	Wurde beim Erhitzen sof. ölig und später fest	Schwarzer Lack
8	Xylenol	HCl	Beim Erhitzen rot, später braun	Braunes Oel
9a	Resorcin	HCl	Bei Säurezusatz sofort Rotfärbung	Dunkelrotviolettes Verharzungsprodukt, im stärker erhitzten Teil grauschwarz
b	„	HCl	Sof. rot, nach Erhitzen fest	Wie 9a
c	„	NaOH	Beim Erkalten Lack	Dunkelbrauner Lack
d	„	Erhitzt	Beim Erhitzen schnell fest	Tief rubinroter Lack
10	Brenzkatechin	HCl	Violettfärbg., schnell fest	Dunkelviolettes Verharzungsprodukt
11a	Orcin	Erhitzt	Wird zähflüssig	Dunkelgelbroter Sirup
b	„	H_2SO_4	Nach langem Kochen fest	Dunkelolivgrüner Lack
c	„	NaOH	—	Dunkelbraunroter Lack
12	Aceton	NaOH	Beim Zusatz der Lauge unter Selbsterwärmung sof. fest. harzart. Prod.	Dunkelroter Lack

Nr.	Zusatz	Kondensationsmittel	Verlauf der Reaktion	Endgültiges Produkt
13	Methyläthylketon	HCl	Mußte länger erhitzt werd.	Rotbraune Flüssigkeit
14	Amylamin	HCl	Sofort Rotfärbung	Rubinroter, zäher Sirup
15	Dimethylanilin	HCl	Färbung: gelb-rot-grünblau	Dunkelblaugrüner Lack, teilweise in überschüssigem Dimethylanilin gelöst
16	Trimethylamin	HCl	Entwicklung weißer Dämpfe	Braunrotes Verharzungsprodukt, zum Teil in Trimethylamin gelöst
17	Nitranilin	—	Färbung: hellrot-dunkelrot-karminrot	Dunkelrotes Verharzungsprodukt
18	Diäthylanilin	HCl	Färbung: gelb-rot-grünblau	Dunkelgrüner Lack
19	Hexamethylentetramin	HCl	Färbung: weiß-gelbrot, wird schnell fest	Dunkelgelbrotes Verharzungsprodukt
20	Xylidin	HCl	Wird schwer fest	Dunkelrotviolettes Verharzungsprodukt
21	Diphenylamin	Erhitzt	Bei ca. 220° zähe Flüssigkeit	Tief rubinroter Sirup
22	o-Toluidin	HCl	Bei Zusatz von HCl sofort fest	Voluminöses, dunkelbraunes Verharzungsprod.
23	m-Toluidin	HCl	Bei Salzsäurezusatz sof. rot, schnell zähflüssig	Zäher, dunkelroter Lack
24	p-Toluidin	HCl	Bildung roter Dämpfe	Roter Lack
25	Amidobenzoësäure	HCl	Entwicklung v. Dämpfen	Rotes Harz
26	Asparaginsäure	HCl	Wird schnell fest	Rotbraunes Verharzungsprodukt
27	Glutaminsäure	HCl	„ „ „	dito
28	Phenylendiamin	HCl	„ „ „	dito
29	Benzamid	HCl	Erst nach längerem Erhitzen ölig	Rotbraunes Oel
30	Cinchonin	HCl	Wird schnell ölig	„ „

Ergebnis der Arbeit.

1. Die Middendorpsche Methode zur Reindarstellung des Oxymethylfurfurols wurde so weit vereinfacht, daß eine Notwendigkeit zur Anwendung von flüssiger Luft und absolutem Vakuum entfällt.

2. Durch weitergehende Reinigung konnte ein noch reineres Produkt als das Middendorps erhalten werden.

3. Zur quantitativen Bestimmung des Oxymethylfurfurols wurden drei Methoden ausgearbeitet:

a) Eine kolorimetrische Methode mittels Resorcinsalzsäure für geringe Mengen,

b) eine gravimetrische Methode mittels Phloroglucin in salzsaurer Lösung für größere Mengen, und

c) eine titrimetrische Methode mittels Jod in alkalischer Lösung.

4. Die Zusammensetzung des Oxymethylfurfurolphloroglucids ist je nach den Fällungs- und Trocknungsbedingungen verschieden.

5. Lävulose wird unter den Bedingungen der ausgearbeiteten Titrationsmethode weitgehend oxydiert.

6. Ueberleitend zur Anwendung der Bestimmungsmethoden auf Nahrungsmitteluntersuchungen wird ein Ueberblick über die bisherigen Proben zur Erkennung von Honigfälschungen und ihre Entwicklung gegeben.

7. Die Fiehesche Reaktion auf künstlichen Invertzucker in ihrer bisherigen Ausführung als Fleckprobe wurde in ihrem Verhalten gegen Licht und Wärme und bei Ausführung mit Salpetersäure untersucht, und festgestellt, daß die Färbung im letzteren Falle beständiger ist als bei Ausführung mit Salzsäure.

8. Versuche, eine der Fieheschen Reaktion entsprechende, schnell ausführbare Probe in Lösung auszuarbeiten, zeigten die Möglichkeit besserer Schätzung der Mengenverhältnisse und wiesen ihrerseits zwangsläufig auf die kolorimetrische Methode hin.

9. Von anderen Proben auf Oxymethylfurfurol wurde entgegen früheren Ansichten die Sesamölprobe bei Ausführung mit gleicher Säurekonzentration weniger empfindlich gefunden, als die Fiehesche Reaktion, desgl. die α-Naphtholprobe.

10. Eine Modifizierung der Fiehe schen Reaktion in der Weise, daß der oxymethylfurfurolhaltige Rückstand mit Resorcin zusammen geschmolzen wurde, zeigte keinen Vorteil gegenüber der Fleckprobe.

11. Anwesenheit von Lävulose, selbst in stärkerer Konzentration, verursacht bei Ausführung der Fiehe schen Reaktion mit 10%iger Salzsäure keinerlei Täuschung.

12. Nach Ermittelung einiger in der Literatur nicht erwähnter Löslichkeiten verschiedener Zuckerarten wurde eine Methode zur Extraktion des Oxymethylfurfurols aus natürlichen und künstlichen zuckerhaltigen Nahrungsmitteln ausgearbeitet.

13. Lävulose von Schering enthält infolge ihrer Herstellungsweise geringe Mengen Oxymethylfurfurol, während Lävulose Merck puriss. krist. frei von letzteren ist.

14. Um ein Bild von den Entstehungsmöglichkeiten des Oxymethylfurfurols im Zuckergewerbe zu bekommen, wurden mit verschiedenen anorganischen und organischen Säuren Invertzucker hergestellt, ebenso in der Kälte, sowie mittels hergestellter Invertinlösung.

15. Die dargestellten Invertzucker (7 auf kaltem Wege, 9 in Anlehnung an Verfahren der Praxis, 4 mittels Invertase) wurden nach der ausgearbeiteten Methode extrahiert, und in diesem Auszuge das Oxymethylfurfurol titrimetrisch bestimmt. Dasselbe geschah mit acht Kunsthonigen des Handels, sowie neun Naturhonigen, zehn nicht unbedingt zuverlässigen Imkerhonigen und 34 unbedingt zuverlässigen Imkerhonigen, wovon wiederum ein Teil nach längerem Erhitzen auf 80° und 29 nach 1 stündigem Erwärmen auf 100° untersucht wurden.

Die Bestimmungen zeigten, daß

a) auf kaltem Wege gewonnene Invertzucker bei entsprechender Wahl der Verhältnisse einen niedrigeren Oxymethylfurfurolgehalt besitzen, als zuverlässig echte Naturhonige,

b) bei Invertase-Invertierung infolge des nachträglichen Eindampfens der verdünnten Lösung der Oxymethylfurfurolgehalt ca. doppelt so groß ist, wie bei Naturhonigen,

c) zwischen Naturhonigen und Kunsthonigen im Mittel zwar ein Unterschied im Oxymethylfurfurolgehalt von etwa 1 : 3 besteht, daß aber die Grenzen beider Kategorien in einander übergehen, so daß der Oxymethylfurfurolgehalt von Honigen zum Nachweis von Fälschungen nicht zu benutzen ist,

d) einstündige Erwärmung echter Honige auf 100° im Durchschnitt nur eine geringe Zunahme des Oxymethylfurfurolgehaltes verursacht.

16. Versuche, das Oxymethylfurfurol auf synthetischem Wege darzustellen, scheiterten an der großen Zersetzlichkeit des Oxymethylfurfurols.

17. Schließlich wurde in Anlehnung an entsprechende Verwendung des Furfurols versucht, durch Kondensation mit Phenolen etc. zu Farblacken und dergl. zu gelangen, wobei sich zeigte, daß das Oxymethylfurfurol, welches ja dem Furfurol an Reaktionsfähigkeit überlegen ist, in dieser Richtung gut verwendbar sein dürfte.

Lebenslauf.

Am 12. Mai 1902 wurde ich, Erich Wilhelm Troje, zu Rothenkirchen, Kr. Einbeck, als drittes Kind des Korv. Kapitän a. D. Alfred Troje geboren und evangelisch getauft. Ich besuchte in Halberstadt am Harz das Realgymnasium, arbeitete während des Krieges ein Jahr im vaterländischen Hilfsdienst und erlangte das Reifezeugnis erwähnter Anstalt Ostern 1920. Hierauf begann ich das Chemiestudium an der Technischen Hochschule zu München, wo ich im Sommer 1922 das Diplom-Vorexamen mit „gut" bestand und das Verbandszeugnis für Chemiker erwarb. Herbst 1922 bezog ich die Universität Halle. Herbst 1923 ging ich von dort mit dem Einverständnis von Herrn Geh. Reg. Rat Prof. Dr. Vorländer nach Berlin, um dort im „Institut für Zucker-Industrie" unter Anregung und Leitung von Herrn Geh. Reg. Rat Prof. Dr. Herzfeld meine Dissertation anzufertigen.

Meine Lehrer waren: in München die Professoren Manchot, Wieland, Hofer, Lintner, Zenneck, Oebbecke, Giesenhagen, Krell, Heinke, Graf Du Moulin-Eckart, in Halle die Professoren Vorländer, Tubandt, Erdmann, Ziehen, Menzer, Aubin und Roemer, in Berlin Professor Herzfeld und die Herren Dr. Bartens, Dr. Dorfmüller, Dr. Paar.

Allen meinen Lehrern bin ich zu großem Dank verpflichtet, insbesondere aber den Herren Prof. Manchot, Geh. Rat Vorländer und Geh. Rat Herzfeld für liebenswürdigen Rat und Förderung meiner Studien, sowie Herrn Prof. Armbruster vom Institut für Bienenkunde der landwirtschaftlichen Hochschule Berlin für liebenswürdige Unterstützung bei der Beschaffung zuverlässiger Honigproben.